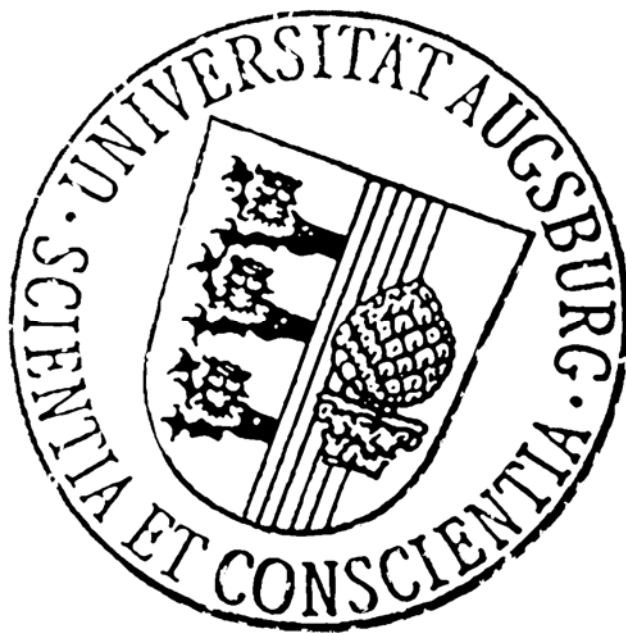


# Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit von der chemischen Oberflächenzusammensetzung von Chromstählen



Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Augsburg

vorgelegt von  
**Birte Kämmerer**

Augsburg, Januar 2012

Erstgutachter:	Prof. Dr. S. R. Horn
Zweitgutachter:	Prof. Dr. F. Haider

Tag der mündlichen Prüfung:	05. April 2012
-----------------------------	----------------

# DANKSAGUNG

Mein erster Dank richtet sich an Prof. Dr. Siegfried R. Horn, der mir die Promotion an seinem Lehrstuhl ermöglicht hat. Ihm und Prof. Dr. Ferdinand Haider, meinem Zweitgutachter, möchte ich für die Betreuung, die konstruktiven Ideen und die Bereitstellung der Infrastruktur des Instituts in den letzten Jahren sehr danken.

Für die Möglichkeit das Projekt durchzuführen bedanke ich mich bei meinem Projektbetreuer Dr. Helmut Wieser, Faurecia Emissions Control Technologies GmbH, seinen Mitarbeitern sowie unserem weiteren Projektpartner Helmut W. Zahel, Poligrat GmbH, und seinen Mitarbeitern. Außerdem bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung durch das Bayerische Staatsministerium für Wirtschaft, Infrastruktur, Verkehr und Technologie und für die verwaltungstechnische Abwicklung durch das PtJ, Forschungszentrum Jülich GmbH.

Dem gesamten Lehrstuhl EP II und EP I danke ich für die kollegiale Atmosphäre und die Unterstützung. Die Zusammenarbeit mit Dr. Michael Krispin und Jürgen Mayer im XPS-Labor war immer sehr angenehm und produktiv. Dr. Matthias Klemm danke ich allgemein für seine Unterstützung im Projekt und im Speziellen für die konstruktiven Diskussionen zur Interpretation einiger Daten. Dr. Wolfgang Biegel, Dr. Timo Körner, Jutta Hampel, Dr. Judith Moosburger-Will und Beate Spörhase danke ich für die Unterstützung bei der verwaltungstechnischen Projektabwicklung. Sabine Bessel, Susanne Denzer und Danuta Trojak verdanke ich die ein oder andere Probenpräparation und Susanne gilt noch mein zusätzlicher Dank dafür, dass sie mich an ihrer langjährigen Erfahrung am REM teilhaben ließ. Bert Scholz verdanke ich, dass die Profilometer-Messungen immer fix erledigt waren.

Mein besonderer Dank geht an Elisabeth Wild, ohne deren Geduld und Ausdauer die Lochcharakterisierung nicht derartig detailliert ausgefallen wäre und an Peter Schrems, Ingenieurbüro Peter Schrems (IPS), der mir zu jeder Zeit hilfsbereit zur Seite stand.

Prof. Dr.-Ing. Christian Donhauser von der Hochschule Kempten, danke ich für die frühe Motivation während meines Studiums, später eine Promotion anzustreben.

Der größte Dank gilt meinem Mann Stefan, meiner Familie und meinen Freunden. Ihre unendliche Geduld und ihre Unterstützung haben mir besonders im letzten Jahr viel Kraft gegeben und mir somit diese Dissertation erst möglich gemacht.



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN .....</b>	<b>5</b>
2.1	OXIDATION VON STÄHLEN.....	6
2.1.1	<i>Passivschichten und Chromstähle .....</i>	<i>7</i>
2.1.2	<i>Passivschichten unter Temperatureinfluss.....</i>	<i>13</i>
2.2	KORROSION .....	16
2.2.1	<i>Gliederung der Korrosionsmechanismen.....</i>	<i>17</i>
2.2.2	<i>Mechanismen der Lochkorrosion .....</i>	<i>20</i>
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLE DETAILS.....</b>	<b>27</b>
3.1	WERKSTOFFAUSWAHL UND PROBENPRÄPARATION .....	29
3.2	CHEMISCHE SCHICHTANALYSE MITTELS XPS .....	32
3.2.1	<i>Quantitative Auswertung .....</i>	<i>35</i>
3.2.2	<i>Informationstiefe und chemische Tiefenanalyse.....</i>	<i>37</i>
3.2.3	<i>Messergebnisse beeinflussende Faktoren .....</i>	<i>39</i>
3.3	POTENTIODYNAMISCHE UNTERSUCHUNGEN.....	41
3.3.1	<i>Versuchsaufbau und Probenform.....</i>	<i>42</i>
3.3.2	<i>Medienauswahl.....</i>	<i>44</i>
3.3.3	<i>Prüf- und Auswertemethodik .....</i>	<i>46</i>
3.3.4	<i>Lochcharakterisierung.....</i>	<i>47</i>
3.4	VISUELLE CHARAKTERISIERUNG DER OBERFLÄCHEN.....	48

<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE</b>	<b>51</b>
4.1	MAKRO- UND MIKROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG	51
4.1.1	<i>Unbehandelte Oberflächen</i>	52
4.1.2	<i>Protect®-behandelte Oberflächen</i>	58
4.1.3	<i>Zitronensäurebehandelte Oberflächen</i>	59
4.2	CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER OBERFLÄCHEN	60
4.2.1	<i>Unbehandelte Oberflächen</i>	64
4.2.2	<i>Protect®-behandelte Oberflächen</i>	74
4.2.3	<i>Zitronensäure-behandelte Oberflächen</i>	76
4.2.4	<i>Überblick</i>	79
4.3	ELEKTROCHEMISCHE STABILITÄT DER OBERFLÄCHEN	80
4.3.1	<i>Unbehandelte Oberflächen</i>	81
4.3.2	<i>Protect®-behandelte Oberflächen</i>	91
4.3.3	<i>Zitronensäure-behandelte Oberflächen</i>	93
4.3.4	<i>Überblick</i>	96
4.4	LOCHCHARAKTERISIERUNG	97
4.4.1	<i>Unbehandelte Proben</i>	97
4.4.2	<i>Protect®-behandelte Proben</i>	106
4.4.3	<i>Zitronensäure-behandelte Proben</i>	107
4.5	PRAXISVERGLEICH	109
<b>5</b>	<b>DISKUSSION</b>	<b>113</b>
5.1	UNBEHANDELTE OBERFLÄCHE	114
5.2	PROTECT®-BEHANDELTE OBERFLÄCHE	120
5.3	ZITRONENSÄURE-BEHANDELTE OBERFLÄCHE	122
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>125</b>

<b>ANHANG .....</b>	<b>127</b>
A.1 DETAILS VERWENDETER MESSGERÄTE.....	127
A.2 EXEMPLARISCHE SCHICHTDICKENBERECHNUNG.....	128
A.3 DETAILS ZU DEN I-U-KURVEN .....	130
<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>131</b>





# 1 EINLEITUNG

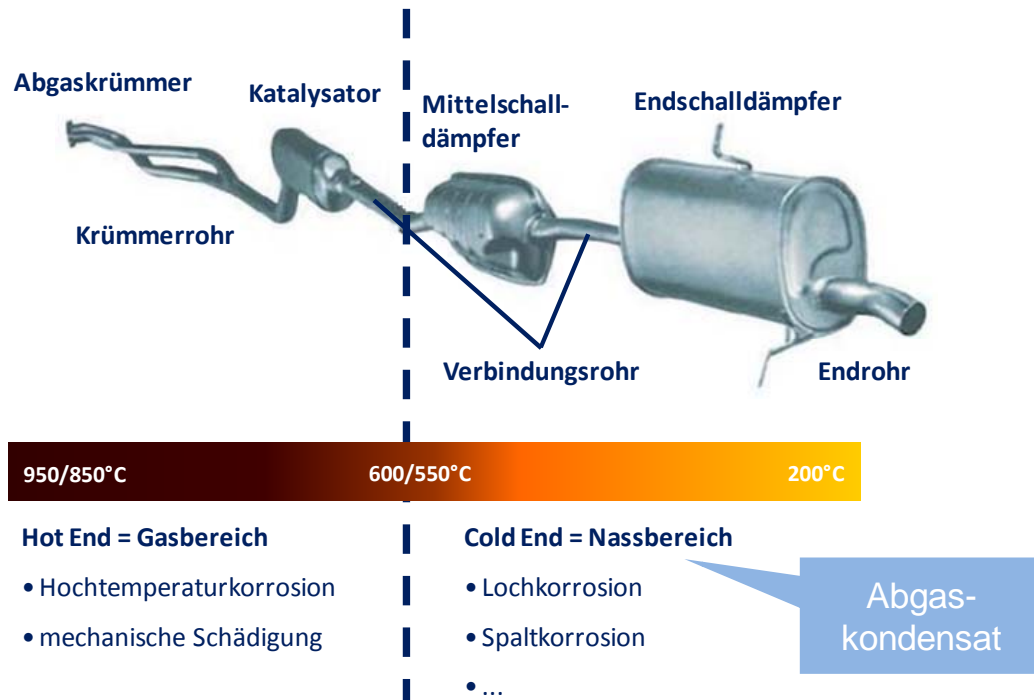
Diskussionen über kostenintensive Legierungselemente, Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes durch Leichtbau und nicht zuletzt die Tatsache der gestiegenen Rohstoffpreise führen bei Abgasanlagenherstellern der Automobilindustrie zu grundlegenden Forschungsprojekten auf dem Gebiet alternativer Materialien.

Die vorliegende Arbeit ist in Zusammenarbeit mit dem Abgasanlagenhersteller Faurecia Emissions Control Technologies GmbH und der Firma Poligrat GmbH als Spezialist für chemische und elektrochemische Oberflächenbehandlungen entstanden. Im Mittelpunkt steht die Weiterentwicklung von Legierungen für Endschalldämpfer.

In den letzten Jahren wurden einzelne neue Legierungen von den Stahlherstellern präsentiert mit dem Ziel, den teuren austenitischen Werkstoff 1.4301 durch kostengünstigere ferritische Stähle mit vergleichbarer Korrosionsbeständigkeit zu ersetzen. Vorangegangene Untersuchungen der Firma Faurecia zeigten jedoch, dass diese Legierungen kein verbessertes Korrosionsverhalten gegenüber dem gängigen ferritischen Werkstoff 1.4509 aufweisen.

Anstatt eine neue Legierung zu entwickeln, ist der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz, die Zusammensetzung der Oberfläche zu verändern. Korrosion ist eine Grenzflächenreaktion, die maßgeblich vom Zustand der Oberfläche abhängt. Der Ansatz zielt darauf ab, die Oberfläche zu „veredeln“, indem das Chrom/Eisen-Verhältnis durch eine chemische Behandlung verändert wird. Eine der Kernfragen besteht darin, inwieweit diese Schichten temperaturbeständig und gleichzeitig korrosionsbeständig sind und sich somit für den Einsatz im Abgasanlagenbereich eignen.

Der Endschalldämpfer befindet sich im Cold-End-Bereich einer Abgasanlage (**Abbildung 1-1**) und erreicht in der Regel eine Materialtemperatur von max. 400 °C bzw. in einzelnen Hot-Spot-Bereichen bis zu 600 °C. Für die Untersuchungen wurden im Wesentlichen folgende Auslagerungstemperaturen gewählt: ungetempert, 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C.



**Abbildung 1-1: Übersicht einer Abgasanlage [1] vom Krümmer (links) bis zum Endrohr (rechts)**

Untersucht wurden drei Legierungen, die in diesem Bereich typischerweise eingesetzt werden: zwei ferritische (1.4512 und 1.4509) sowie zum Vergleich ein austenitischer Stahl (1.4301). Als Ansatz wird verfolgt, dass eine ferritische Legierung mittels Oberflächenbehandlung eine mit dem 1.4301 vergleichbare Korrosionsbeständigkeit aufweist. Untersucht werden zwei Oberflächenbehandlungen:

1. POLINOX Protect-Verfahren, kurz: Protect® (entwickelt und patentiert von Poligrat)
2. Auslagerung in einer zitronensäurehaltigen Lösung

Zur topografischen Analyse wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet. Die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche und das Tiefenprofil der chemisch veränderten Oberfläche hin zum Grundmaterial wurden mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht.

Ein Ziel ist es, die korrosionshemmende Wirkung von Oberflächenbehandlungen im Falle von Stahloberflächen zum einen mittels mikroskopischer und zum anderen mittels elektrochemischer Methoden zu untersuchen und zu beurteilen. Besonders wichtig ist die Untersuchung der Stabilität der erzeugten Schichten gegenüber Temperatur- und

Korrosionsbelastung. Hierfür wurden nach definierten Temperaturlagerungen Stromdichte-Potential-Kurven unter Einwirkung eines Standardkondensats bei Raumtemperatur aufgenommen. Die charakteristischen Merkmale der elektrochemischen Messkurven werden mit mikroskopischen Erscheinungsformen der Korrosion korreliert. Diesbezüglich wurden die Proben hinsichtlich Lochanzahl, -form und -tiefe mit Hilfe eines Auflichtmikroskops ausgewertet.

Somit ergeben sich für die vorliegende Arbeit folgende Hauptziele:

Charakterisierung unbehandelter und zwei unterschiedlich behandelter Oberflächen hinsichtlich des Temperatureinflusses auf die . . .

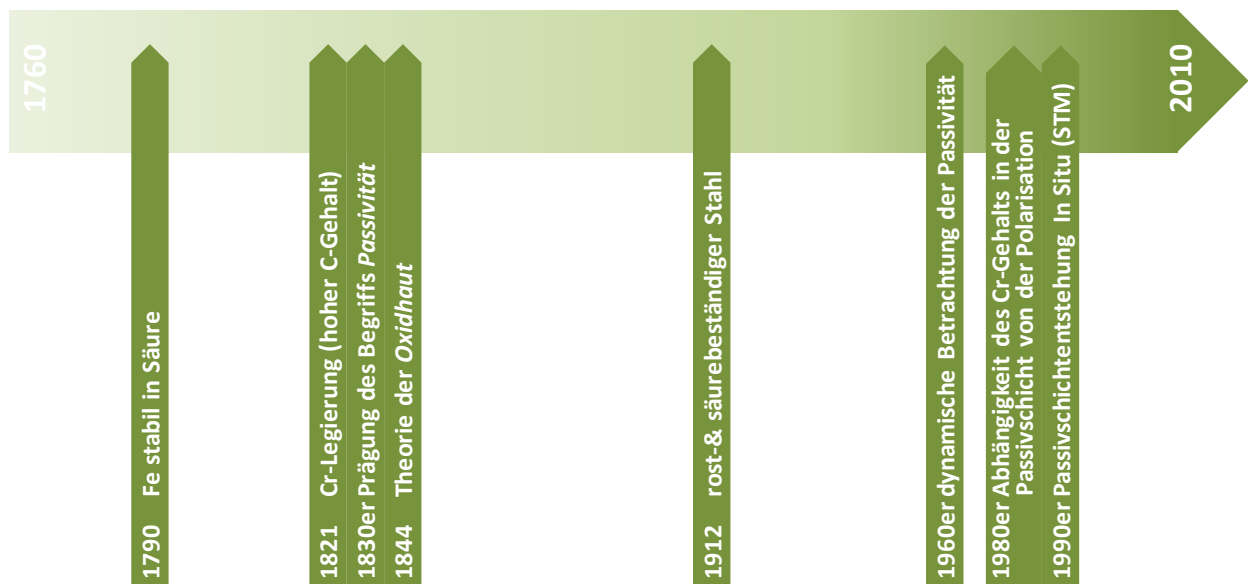
- makro- und mikroskopische Oberflächenerscheinung
- chemische Zusammensetzung der Oberfläche
- elektrochemische Stabilität der Oberfläche
- Korrosionserscheinung



## 2 GRUNDLAGEN

Eisen beginnt in verdünnter Salpetersäure zu korrodieren. In konzentrierter Salpetersäure hingegen kommt diese Reaktion zum Stillstand und beginnt auch nicht wieder bei anschließendem Eintauchen in verdünnter Salpetersäure. [2]

Diese schon frühe Beobachtung führte schließlich zum heutigen Verständnis der Passivschicht auf Metallen insbesondere bei Stählen. In **Abbildung 2-1** werden einige Meilensteine der wissenschaftlichen Erkenntnisse chronologisch zusammengefasst, die in diesem Abschnitt weiter ausgeführt werden.



**Abbildung 2-1:** Chronologische Abfolge einiger Beobachtungen, die zum heutigen Verständnis des Aufbaus der Passivschicht beigetragen haben

## 2.1 Oxidation von Stählen

Eisen und Eisenbasislegierungen sind unter den atmosphärischen Bedingungen der Erde in ihrer elementaren bzw. metallischen Form nicht stabil. Thermodynamisch ist die Umwandlung/Oxidation in Oxide, Halogenide, Sulfide oder andere Verbindungen begünstigt. Wenn als Reaktionsprodukt der Oxidation ein Feststoff entsteht, trennt dieser die beiden Edukte, z.B. Metall und Sauerstoff, voneinander.

Diese Reaktion kann nur dann aufrechterhalten werden, wenn zumindest eine der beteiligten Spezies sich in dem entstandenen Oxidationsprodukt lösen und durch dieses hindurch diffundieren kann. Fehlner beschreibt weiter, dass es sich bei der diffundierenden Spezies zumeist um Ionen handelt, es aber Hinweise dafür gäbe, dass auch molekularer Sauerstoff durch entsprechende Schichten migrieren könne. [3]

Es existieren energetische Barrieren für den Übertritt der Ionen vom Metall in die Oxidschicht und desweiteren für die Bewegung derselben durch die Oxidschicht. Die Reaktion wird dadurch kinetisch gehemmt. Die Art und Weise wie diese Energiebarrieren überwunden werden und welche Prozesse die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen, stellt die Basis für die Unterscheidung zwischen Nieder- und Hochtemperaturoxidation dar. Bei der Hochtemperaturoxidation reicht allein die thermische Aktivierung für die Bildung und Migration von Ionen aus. Im Bereich niedriger Temperaturen werden andere treibende Kräfte wie Ladungsunterschiede, mechanische Spannungen oder chemische Gradienten zu Grunde gelegt, um die Reaktion aufrecht zu erhalten. Der Übergang hängt maßgeblich vom Metall und dessen Aufbau ab. [3]

Die Oxidschicht bildet sich als Übergangs- bzw. Reaktionszone zwischen dem Metall und seiner Umgebung aus. Woraus sie sich zusammensetzt und wie sie aufgebaut ist, wird durch die Zusammensetzung des Metalls oder der Legierung und der Umgebung bestimmt. Eine Änderung der Umgebungsbedingungen bzw. gezielte Oberflächenbehandlungen wie das Eintauchen in Säuren, eine Polarisierung oder eine Temperaturlagerung in kontrollierter Atmosphäre können sowohl die Zusammensetzung als auch die Struktur und Dicke der Schicht sowie deren Eigenschaften nachhaltig beeinflussen.

Die wohl wichtigste Einflussgröße stellt die Temperatur dar, da sie sowohl auf die kinetische wie auch auf die thermodynamische Komponente eines Reaktionsprozesses einwirkt.

### 2.1.1 Passivschichten und Chromstähle

Passivschichten sind sehr dünne Schichten (wenige nm), die beispielsweise an Luft spontan entstehen. Zugrunde liegen chemische oder elektrochemische Reaktionen des Metalls mit seiner Umgebung, die im Allgemeinen bei niedrigen Temperaturen ablaufen. Ihnen eigen ist die korrosionshemmende Wirkung, die mittels Polarisation in geeigneten oxidierenden Medien erzeugt oder verbessert werden kann.

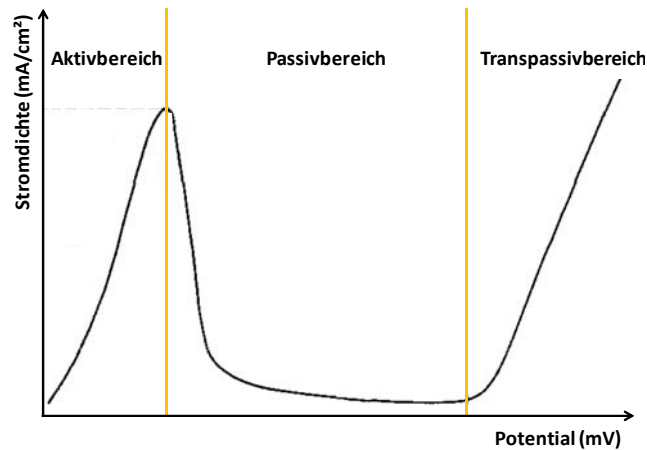
Die Beobachtung der passivierenden Wirkung von Säuren, wie zum Beispiel der Salpetersäure bei Eisen, wurde bereits im 18. Jahrhundert von Keir [2] beschrieben. Im 19. Jahrhundert prägte Schönbein [4, 5] zur Beschreibung dieser Materialeigenschaft den Begriff der *Passivität*. Als Ursache für dieses passive Verhalten stellte Faraday [6] zur gleichen Zeit die Theorie der Bildung einer *Oxidhaut* auf. Zur damaligen Zeit noch sehr kritisch betrachtet, zunächst auch von Schönbein selbst, stellt diese Theorie die Grundlage für heutige Betrachtungen dar.

Die Bedeutung von Chrom als Legierungselement in Stählen wird von Berthier [7] (zitiert in Berzelius [8]) wie folgt beschrieben: „*Je mehr Chrom er – der Stahl – enthält, desto härter ist er, und desto weniger leicht wird er von Säuren angegriffen.*“ Entsprechend Monnartz [9] fanden diese ersten Untersuchungen an Legierungen mit hohem Kohlenstoffgehalt (55-65 % Cr, 30-40 % Fe, 4.5-6.5 % C) statt, deren industrielle Anwendung aufgrund der hohen Sprödigkeit nicht möglich war. Nach einer Weiterentwicklung in der Stahlherstellung beobachtete Monnartz 1911 für kohlenstofffreie Legierungen ab einem Legierungsgehalt von 6 % Cr eine verbesserte Salpetersäurebeständigkeit und bei 20 % Cr wurden vergleichbare Ergebnisse wie bei der Verwendung reinen Chroms festgestellt. 1912 erfolgte dann die Patentierung eines rost- und säurebeständigen austenitischen Stahls durch die Firma Friedrich Krupp AG. Inzwischen ist allgemein bekannt, dass Chrom (wie auch Aluminium und Silizium) zu den Elementen gehört, die sauerstoffaffiner als Eisen sind und eine dichte, festhaftende Oxidschicht ausbilden, die sich durch eine chemisch stabile und diffusionshemmende Wirkung auszeichnet. Dieser diffusionshemmende Charakter führte zur Bezeichnung Passivschicht. Bereits durch das Hinzulegieren von etwa 10 % Cr kann diese Eigenschaft auf eine Stahllegierung übertragen werden.

In der Literatur ist eine Vielzahl von Ansätzen und Theorien [10] zu finden, welche die Bildung solcher Schichten unter unterschiedlichsten Umgebungsbedingungen zum Inhalt haben.

Zunächst wurde viele Jahre von einer statischen Passivschicht ausgegangen. Schwabe [11, 12] begann 1960, die Passivität einem Chemisorptionsfilm ( $O_2$  bzw.  $OH^-$ ) zuzuschreiben, dessen kinetisches Verhalten er beschrieb. Zwei Prozesse, Metallauflösung und Passivierung, laufen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten (pH- und potentialab-

hängig) parallel ab. Dominiert die Metallauflösung, befindet sich die Oberfläche im Aktiv- oder Transpassivbereich, dominiert die Passivierung, beginnt die Stromdichte schnell zu sinken, bis sie sich auf einem charakteristischen Niveau einpendelt – auch Ruhestromdichte genannt (Passivbereich in **Abbildung 2-2**).

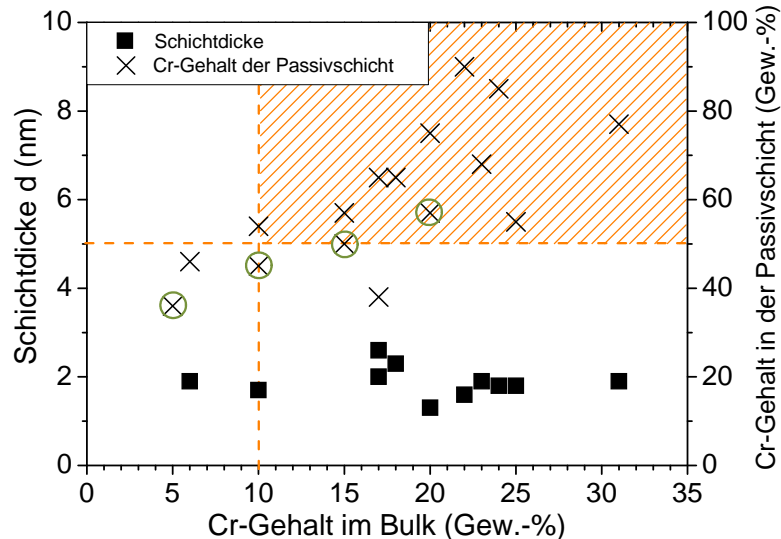


**Abbildung 2-2:** Stromverlauf einer Probe, die in einem Elektrolyt unter Potentialbeaufschlagung zunächst aktiv in Lösung geht (Aktivbereich) und dabei eine passivierende Schicht bildet, die weiteres Auflösen unterbindet (Passivbereich), bis diese Schicht bei weiterer Polarisierung versagt (Transpassivbereich)

Bei Passivschichten wird inzwischen aber von einem dynamischen Gleichgewicht ausgegangen. Dieses führt zu einer ständigen Anpassung der Passivschichtstruktur an die Umgebungsbedingungen. Das dynamische Verhalten, ursprünglich an oxidiertem Aluminium von Videm [13] beobachtet, wurde später von Shibata [14] und Okamoto [15] auch auf Passivschichten korrosionsbeständiger Stähle übertragen. Shibata [16] bezeichnet das Versagen der Passivschicht als Absterbeprozesse und das Repassivieren als Geburtsprozesse.

Allgemein besteht die Meinung, dass bei Chromstählen ein erhöhter Chromgehalt in der Passivschicht zu finden ist und Chrom als  $\text{Cr}^{3+}$  vorliegt. Olefjord [17] wies in Abhängigkeit von der Polarisierung während der Passivierung Chromkonzentrationen von bis zu 70 % nach. Für die typischen Schichtdicken wird bei Strehblow [18] eine Spanne von 2 - 10 nm angegeben. Marcus und Maurice [19] geben einen Überblick über einige Literaturdaten passivierter, ferritischer Chromstähle, polarisiert in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Raumtemperatur, hinsichtlich ihrer Passivschichtdicke und des Chromgehalts in der Schicht. In **Abbildung 2-3** sind diese Werte grafisch zusammengefasst.





**Abbildung 2-3:** Literaturwerte für Schichtdicke und Chromgehalt in der Passivschicht ferritischer Chromstähle passiviert in  $H_2SO_4$  bei 25 °C aufgetragen über den Chromgehalt im Bulk<sup>1</sup>; von [20-28] nach [19]; Schraffierung: Bereich einer dauerhaft stabilen Passivschicht; eingekreiste Werte: Werte einer Studie an ferritischen Stählen [20]

Damit sich eine dauerhaft stabile Passivschicht ausbilden kann, werden in der Literatur folgende Bedingungen genannt:

- die Legierung enthält mind. 10 Gew.-% Chrom [29] bzw.
- der Chromgehalt im Oxid muss mind. 50 % betragen [30]

Der sich daraus ergebende Bereich ist in **Abbildung 2-3** durch eine Schraffierung gekennzeichnet. Bei der Betrachtung der Lage der Messwerte liegt die Vermutung nahe, dass das Erreichen von mind. 50 % Chrom in der Oxidschicht erst ab 10 Gew.-% Chrom in der Legierung möglich ist. Somit ist ein Chromgehalt von mind. 10 Gew.-% in der Legierung die hinreichende Bedingung für die Ausbildung einer stabilen Passivschicht.

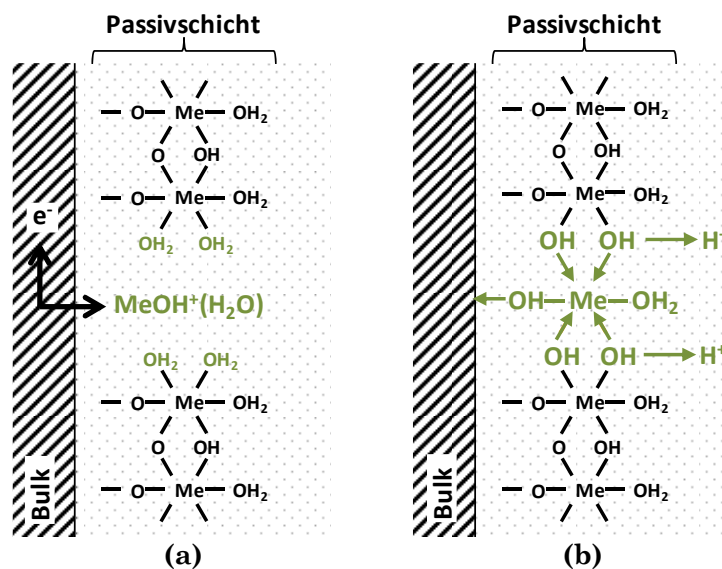
Olefjord *et al.* [31] und Rossi *et al.* [32] zeigten für austenitische, Calinski *et al.* [20] für ferritische (siehe **Abbildung 2-3** eingekreiste Werte) Stahl-Legierungen einen linearen Anstieg der Schichtdicke mit dem Passivierungspotential. Außerdem nimmt die Schichtdicke bei niedrigeren pH-Werten und bei höher legierten Stählen ab. Die Schichtzusammensetzung ist potentialabhängig, der Chromgehalt ist am höchsten bei niedrigen Potentialen. Oxidiertes Nickel und Molybdän wurden in der Passivschicht nachgewiesen, während eine hohe Nickelkonzentration in der Legierung direkt unterhalb der Passivschicht gefunden wurde.

Yang *et al.* [22] wiesen für einen 17 %igen Chromstahl eine Zweischichtstruktur (Hydroxid und Oxid) nach, deren maximale Schichtdicke nach etwa 5 min Polarisation erreicht wurde

<sup>1</sup> Unter Bulk ist allgemein das Volumenmaterial bzw. das Grundmaterial zu verstehen.

und lediglich der Chromgehalt mit zunehmender Polarisationsdauer in der Passivschicht von 35 % (nach 5 min) auf 80 % (nach 24 h) anstieg. Diese Chromanreicherung ist auf eine selektive Auflösung des Eisens bei gleichzeitiger Segregation des Chroms zurückzuführen [19]. Sowohl Olefjord *et al.* [31] als auch Yang *et al.* [22] wiesen Chlorid in der Passivschicht nach, sobald die Passivierung in einem chloridhaltigen Medium stattgefunden hat.

In der Literatur sind kontroverse Untersuchungsergebnisse bezüglich des Aufbaus der Passivschicht zu finden. Mischler *et al.* [33] gehen von ausschließlich oxidischen Verbindungen in der Passivschicht aus, während Olefjord [17] *et al.* [34] und Marcus *et al.* [35] ein Zweischichtmodell beschreiben, bei dem erst auf die äußere Schicht, bestehend aus  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , eine oxidische Schicht aus Eisen und Chrom folgt. Okamoto [36] entwickelte ein Schichtmodell entsprechend **Abbildung 2-4** für austenitische Stähle. In **(a)** ist die Reaktion von Metall-Ionen aus dem Bulk und Wasser zu  $\text{MeOH}^+$  zu sehen und in **(b)** der Einbau des Metallions in die Passivschicht und die Abspaltung des  $\text{H}^+$ -Ions (Deprotonierung).

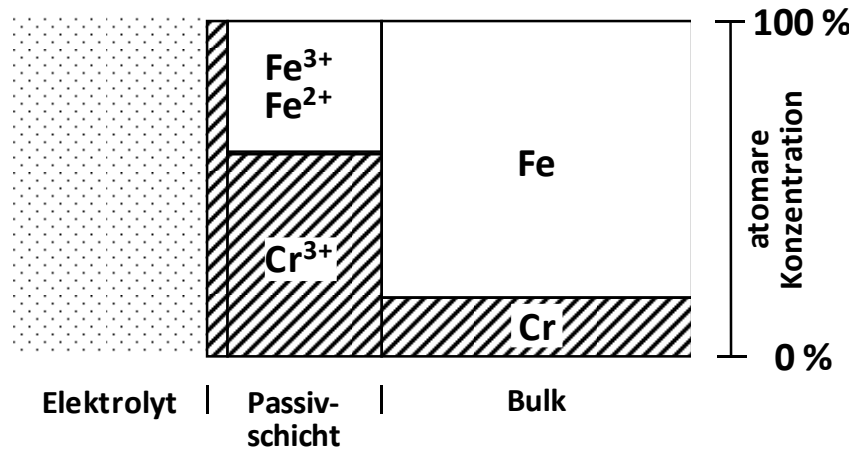


**Abbildung 2-4:** Schematische Darstellung des Passivschichtmodells nach Okamoto *et al.* [36]: (a) die in Lösung gehenden Metall-Ionen werden von der bereits bestehenden Passivschicht (b) durch die Bildung von OH-Bindungen aufgenommen

Wird eine trockengeformte Passivschicht, Chrom/Eisen-Verhältnis entsprechend der Legierungszusammensetzung, in einer wässrigen Lösung ausgelagert, verändert sich langsam die Zusammensetzung hin zu steigenden Chrom/Eisen-Verhältnissen bis diese einer in wässrigen Lösungen geformten Passivschicht identisch ist [34].

Knote *et al.* [37] schließen aus ihren Beobachtungen, dass nach dem Sputtern der äußersten Atomlage die Photoelektronen des  $\text{Cr}^{3+}$  bei niedrigeren Bindungsenergien und die OH<sup>-</sup>-Photoelektronen mit stark reduzierter Intensität detektiert werden, auf die Existenz einer sehr dünnen Chromhydroxidschicht an der Grenzfläche Elektrolyt/Passivschicht

zurückzuführen ist. Ihre Ergebnisse für die Untersuchung einer Fe17.8Cr Probe sind in **Abbildung 2-5** schematisch dargestellt.



**Abbildung 2-5:** Schematische Darstellung des Aufbaus der Passivschicht eines Fe17.8Cr, der 1 h in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei +500 mV (SCE) passiviert wurde, auf Basis von oberflächenanalytischen Untersuchungen; nach Knotte et al. [37]

McBee et al. [38] und Revesz et al. [39] fanden mittels Transmissions-Elektronenbeugung an identisch passivierten Fe-Cr-Legierungen (in 0.5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anodisch polarisiert) einen direkten Zusammenhang zwischen der Kristallinität der Passivschicht bzw. der Schichtdicke mit dem Chromgehalt der Legierung. Entsprechend der in **Tabelle 2-1** aufgeführten Ergebnisse, nehmen sowohl Kristallinität als auch Schichtdicke mit zunehmendem Chromgehalt ab.

**Tabelle 2-1:** Abhängigkeit von Chromgehalt, Kristallinität und Schichtdicke in Fe-Cr-Legierungen [38, 39]

Chrom (Gew.-%)	Kristallinität der Passiv- schicht [38]	Schichtdicke d (nm) [39]
0	Geordneter Spinell	3.6
5	Geordneter Spinell	2.7
12	Schlecht geordneter Spinell	2.1
19	Hauptsächlich amorph	1.9
24	Amorph	1.8

Clayton et al. [40] und Sakashita et al. [41] machten weiterführende Beobachtungen hinsichtlich der Passivschicht. Entsprechend dem daraus resultierenden Modell, dargestellt in **Abbildung 2-6**, findet eine Trennung der Passivschicht in eine äußere (Grenzschicht Elektrolyt/Passivschicht) kationenselektive Schicht und eine innere (Grenzschicht Passivschicht/Bulk) anionenselektive Schicht statt. Dabei wirkt die innere Schicht, bestehend aus hydroxidischen Verbindungen, der Metallauflösung hemmend gegenüber, während die äußere Schicht eine Barriere für Cl<sup>-</sup>-Ionen darstellt.

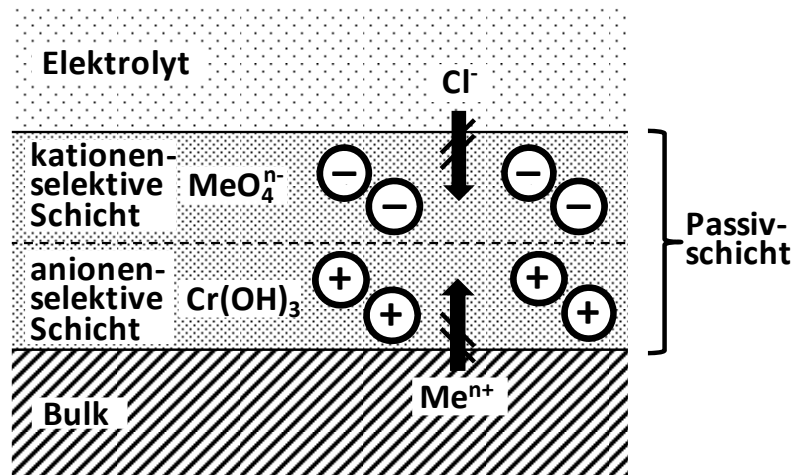


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung des bipolaren Passivschichtmodells nach Clayton *et al.* [40]: Ausbildung einer inneren Anionen-selektiv-Schicht, bestehend aus Hydroxiden, die einer weiteren Metallauflösung entgegen wirkt sowie einer äußeren Kationen-selektiv-Schicht, die eine Diffusion von Cl<sup>-</sup>-Ionen hemmt

Die Untersuchungen zur Bestimmung des Passivschichtaufbaus finden in der Regel *ex situ* im Hochvakuum mittels oberflächenanalytischer Methoden statt. Dabei wirkt sich sowohl das Hochvakuum als auch das Ionensputtern zur Erstellung von Tiefenprofilen auf die Zusammensetzung der Passivschicht aus. Das Sputtern kann sowohl reduzierend auf die Oxidationszustände der Metalle wirken [42], als auch das Wasser aus der Hydroxidschicht [34] austreiben. Da es sich bei Fe-Cr-Legierungen um Systeme handelt, die spontan innerhalb kürzester Zeit eine Passivschicht ausbilden, ist es erst durch die Einführung von *in situ* Untersuchungsmethoden mittels Rastertunnelmikroskopie (STM, Scanning Tunneling Microscope) möglich, die Entstehung der Passivschichten bzw. ihr Verhalten unter realen Einsatzbedingungen zu beobachten. Maurice *et al.* [43, 44] entwickelten bei einer kombinierten Untersuchung mittels XPS und STM ein Modell, in welchem sich während der Passivierungsbehandlung zunächst Hydroxide direkt an der Oberfläche bilden und mit zunehmender Polarisationsdauer durch aufwachsende oxidische Nanokristalle verdrängt werden.

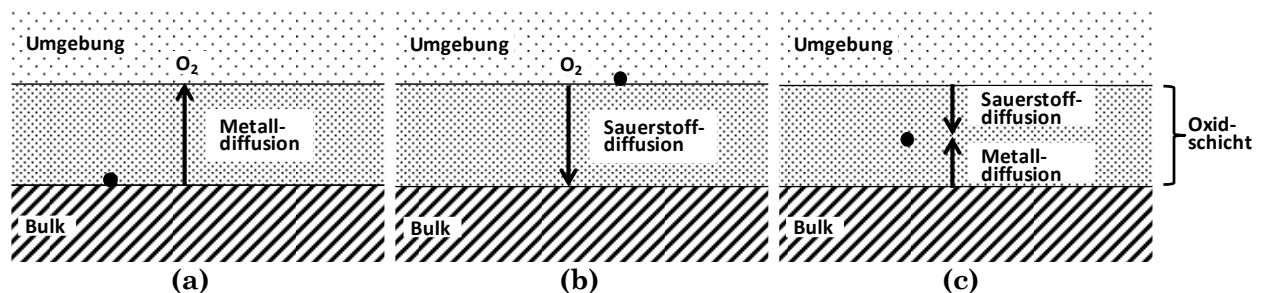
Die bisher aufgeführten Erkenntnisse wurden durch Untersuchungen an speziell passivierten Oberflächen gewonnen. Dröschel *et al.* [45] geben in ihrer Arbeit einen kurzen Überblick über das Passivieren von „nichtrostenden, technischen Stählen“ wo darauf hingewiesen wird, dass bei einer Passivierungsbehandlung kein Materialabtrag wie beim Beizen erfolgt. Entsprechend dieser Arbeit gelten für das gezielte Passivieren in Prozessbädern zwei Lösungsbestandteile als etabliert: Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und Zitronensäure (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>).

In der Literatur werden zusätzlich noch Passivierungen unter gezielter Polarisation u.a. in HNO<sub>3</sub> [46], H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [21-25, 27, 37, 38, 43, 47, 48], HCl [17, 37], NaOH [11, 49] und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [50] beschrieben.

### 2.1.2 Passivschichten unter Temperatureinfluss

Stähle werden während der Herstellung und bei der Weiterverarbeitung durch Tempern, Glühen, Anlassen oder Schweißen immer wieder höheren Temperaturen ausgesetzt. Durch die Temperatureinwirkung entstehen ausgeprägte Oxidschichten, die meist durch Reinigungsprozesse wie Beizen, Sandstrahlen, Schleifen usw. wieder entfernt werden können oder vielmehr müssen. Bilden sich diese Schichten jedoch aufgrund der Umgebungsbedingungen im Einsatz neu, wie z.B. bei Abgasanlagen, ist ein Entfernen unmöglich. Hierbei handelt es sich um dünne (mehrere 10 nm) bis ausgeprägte (im  $\mu\text{m}$ -Bereich) Schichten, die unter Temperatureinwirkung auf der Metalloberfläche aufwachsen. Entsprechend der Auslagerungszeit und -temperatur können von optischen Verfärbungen bis hin zu spröden, zum Abplatzen neigende Zunderschichten entstehen. Diese Art Oxidschichten resultieren primär aus chemischen Reaktionen mit trockenen Gasen.

Die Oxidation wird durch Diffusionsabläufe kinetisch gesteuert. Sauerstoff adsorbiert an der Grenzfläche Umgebung/Oxidschicht und dissoziiert [51]. Domenichini *et al.* [52] beschreiben den Diffusionsvorgang von Sauerstoff durch die Bildung von positiv geladenen Leerstellen (Leerstellendiffusion). Metallionen können interstitiell in das Oxid oder entlang von Korngrenzen in die Oxidschicht und in weiterer Folge an die Oberfläche diffundieren. Demnach ist ein Wachsen der Oxidschicht sowohl nach innen als auch nach außen möglich. Bestimmend hierfür sind die einzelnen Diffusionsgeschwindigkeiten. In **Abbildung 2-7** wird das Wachstum nach innen bzw. außen durch die Position eines inerten Markers grafisch dargestellt.



**Abbildung 2-7:** Position von inerten Markern nach der Oxidation, wenn die Schicht diffusionskontrolliert abläuft: (a) Wachstum durch Metalldiffusion, (b) Wachstum durch Sauerstoffdiffusion, (c) Wachstum durch Diffusion in beide Richtungen; nach Kofstad [53]

In der Literatur [54] wird angegeben, dass das Wachstum von dünnen Schichten und speziell im Fall von Chrom- und Eisen-Oxiden durch die Diffusion der Metall-Kationen aus dem Grundmaterial durch die Oxidschicht bestimmt wird.



Ein weiterer Punkt hinsichtlich des Aufbaus der Oxidschicht ist die Affinität einzelner Legierungselemente zum Sauerstoff und die thermodynamische Stabilität der resultierenden Oxide. In [51] wird beschrieben, dass sich thermodynamisch stabilere Oxide tendenziell

langsamer dafür aber bereits bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken bilden. Dies führt dazu, dass diese meist in den inneren Lagen der Oxidschicht zu finden sind. Demzufolge kommt es zur Ausbildung eines Schichtsystems mit variierender Zusammensetzung. Mit zunehmender Temperatur werden diese kinetischen und thermodynamischen Prozesse beeinflusst, wodurch es zu einer Veränderung des Oxidschichtsystems kommt.

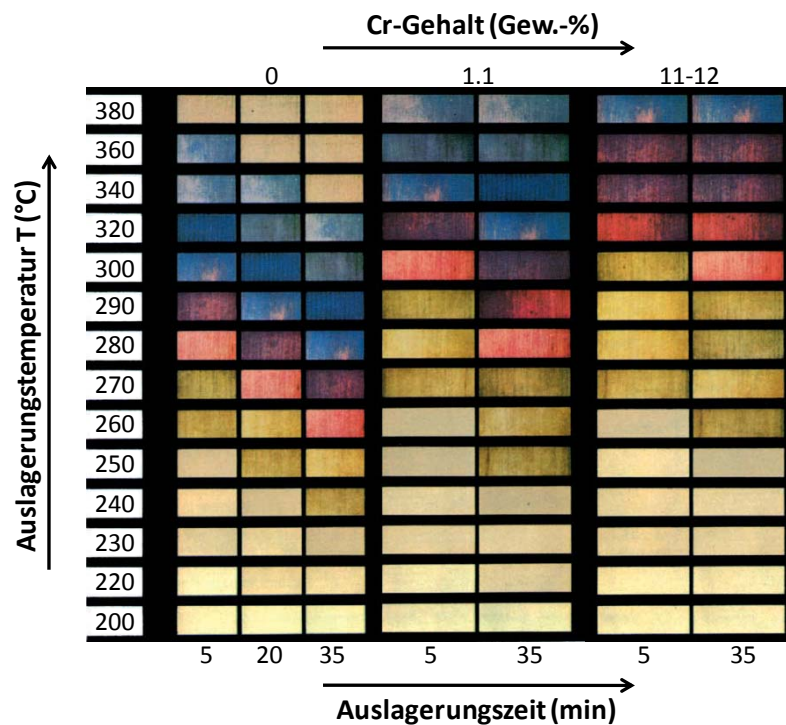
Die Einflüsse von moderater Temperatureinwirkung (bis 600 °C) auf unter Raumtemperatur gebildeten Passivschichten wurden in den letzten Jahrzehnten speziell am System Eisen/Chrom untersucht. Dabei wurden u.a. deutliche Abhängigkeiten vom Chromgehalt, dem Sauerstoffpartialdruck, der Luftfeuchte [55] und der vorausgegangenen Oberflächenpräparation bzw. Passivierung aufgezeigt. Anfang der 80er haben Hultquist *et al.* [56] eine Oberflächenbehandlung für Chromstähle zur Bildung korrosionsbeständiger Oxidschichten vorgestellt. Diese beruht darauf, die Stähle zusammensetzungsabhängig bei optimaler Temperatur (280 - 480 °C) unter kontrollierten Atmosphärenbedingungen (Sauerstoffpartialdrücke  $10^{-8}$  -  $10^{-5}$  Pa) im Hochvakuum anzulassen und damit eine Chromanreicherung an der Oberfläche zu generieren, ohne dass es zur Chromverarmung unterhalb der Schicht kommt. Die resultierenden Schichtdicken werden hier mit kleiner 10 nm angegeben [56].

Bei einer Oxidation an Luft reagiert der Sauerstoff mit dem Metall und führt zur fortschreitenden Ausbildung einer Oxidschicht. Die Zusammensetzung und Dicke von Oxidschichten, die sich während des Einsatzes unter moderaten Temperaturen bilden, hängen daher maßgeblich von den Umgebungsbedingungen ab. Diese Schichten werden ab einer bestimmten Dicke durch das Erscheinen von sogenannten Anlauffarben optisch erkennbar. Die Färbung der Oberfläche ist durch die Auslöschung einzelner Wellenlängen aufgrund destruktiver Interferenz des einfallenden Lichtes zu erklären. Dabei kann von der Farbe und unter Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und damit verbundenen Brechungsindizes der Oxidschicht auf die Schichtdicke geschlossen werden. Freiburg *et al.* [57] geben hierzu eine Ausarbeitung für den Stahl 1.4512. Die Oberfläche erscheint jeweils in der Komplementärfarbe des Spektrallichts, dessen Wellenlänge ausgelöscht wurde (**Tabelle 2-2**). Eine Oberfläche erscheint im Falle einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht gelblich, wenn die aufgewachsene Schicht etwa 40 nm dick ist, da violett ausgelöscht wird.

**Tabelle 2-2:** Spektralbereich des sichtbaren Lichts mit den korrespondierenden Anlauffarben (Komplementärfarben) und entsprechende Schichtdickenbeispiele; nach Daten aus [58]

Spektralfarbe								
Komplementärfarbe								
Wellenlänge $\lambda$ (nm)		700	650	600	550	500	450	400
Schichtdicke d (nm)	NiO	74	69	63	58	53	47.5	42
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	65	60	55	50	45	40

Die Bildung und der Aufbau von Oxidschichten auf Stählen werden demnach stark von den Legierungselementen und den Eigenschaften ihrer Oxide beeinflusst [59], sodass nicht nur die Dauer der Auslagerung und die Höhe der Temperatur ausschlaggebend sind. In **Abbildung 2-8** wird die Abhängigkeit der resultierenden Anlauffarbe und damit der Schichtdicke vom Chromgehalt verdeutlicht.



**Abbildung 2-8:** Anlauffarben unterschiedlicher Werkzeugstähle in Abhängigkeit vom Chromgehalt, Auslagerungstemperatur und -zeit; nach [60]

## 2.2 Korrosion

Der Begriff Korrosion stammt aus dem Lateinischen von dem Wort *corrodere* und bedeutet *zerfressen, zernagen*. Tatsächlich trifft eine optische Beschreibung eines Korrosionsangriffs durch die Wörter „zerfressen“ und „zernagen“ sehr häufig zu. Entsprechend der DIN 50900 Teil 1 [61] wird Korrosion metallischer Werkstoffe wie folgt beschrieben:

*„Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine meßbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. In den meisten Fällen ist die Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie jedoch auch chemischer (nichtelektrochemischer) oder metallphysikalischer Natur sein.“*

Der Vollständigkeit halber soll hier erwähnt werden, dass Korrosion bei dieser Definition nur auf Metalle bezogen wird, aber auch an nichtmetallischen, anorganischen (Beispiel: Glas) oder organischen Werkstoffen auftreten kann. Hierzu gibt Kunze [62] einen Überblick.

Bei der Charakterisierung eines Werkstoffs bezüglich seiner Anfälligkeit gegenüber Korrosion wird von dessen Korrosionsbeständigkeit gesprochen. Dabei muss beachtet werden, dass es sich hierbei nicht um eine allgemein gültige Materialeigenschaft handelt. Tatsächlich handelt es sich um eine Eigenschaft, die einem Werkstoff in Verbindung mit dessen Umgebungsbedingungen zugeschrieben wird. Ob ein Korrosionsangriff erfolgt und wie stark dieser ist, unterliegt demnach vielen Einflussfaktoren. Einige Beispiele nach Tostmann [63] sind in **Tabelle 2-3** zusammengefasst.

**Tabelle 2-3: Beispiele für Einflussfaktoren des Korrosionsangriffs**

Werkstoff	Elektrolyt	Umgebung
<ul style="list-style-type: none"><li>• Legierungsphasen</li><li>• Legierungsbestandteile</li><li>• Korngrenzen</li><li>• Werkstoffverbund</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Konzentration von z.B. <math>\text{Cl}^-</math> und <math>\text{O}_2</math> sowie entsprechende Konzentrationsunterschiede</li><li>• pH-Wert</li><li>• Strömungsgeschwindigkeit</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Temperatur</li><li>• Umgebungsdruck</li><li>• Potentialunterschiede</li><li>• Belastungsdauer</li></ul>

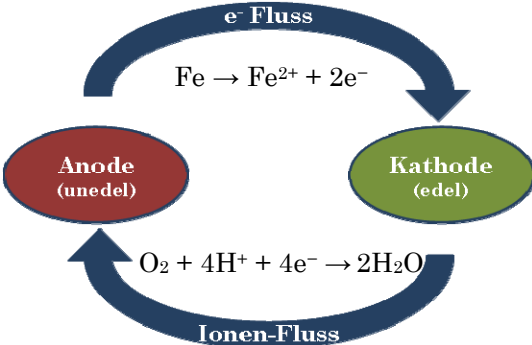
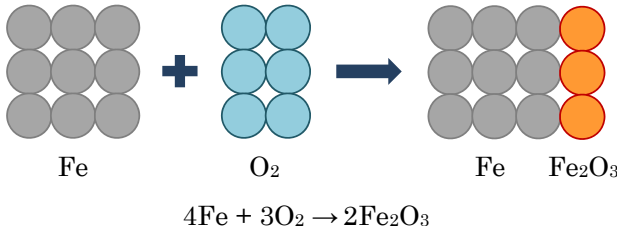
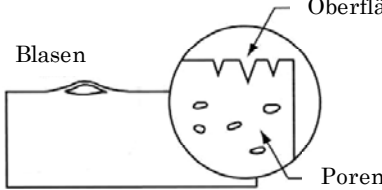
Maßnahmen zur Vermeidung von Korrosionsangriffen (Korrosionsschutz), können somit durch Veränderung der oben angeführten Einflussfaktoren erfolgen. Um ein System vor Korrosion zu schützen, müssen die Einflussfaktoren und deren Bedeutung für das System geklärt werden. Korrosionsuntersuchungen zielen darauf ab, Korrosionsmechanismen zu beschreiben, Verwendungsbereiche unterschiedlicher Materialien zu charakterisieren und Möglichkeiten sowie Rahmenbedingungen unterschiedlicher Korrosionsschutzmethoden zu bestimmen.



### 2.2.1 Gliederung der Korrosionsmechanismen

Eine Gliederung verschiedener Korrosionsmechanismen kann nach unterschiedlichen Gesichtspunkten erfolgen. Eine Möglichkeit der Gliederung erfolgt hinsichtlich der Reaktionsart (**Tabelle 2-4**) entsprechend der Ausführung der oben zitierten DIN-Norm.

**Tabelle 2-4: Gliederung des Korrosionsangriffs entsprechend der Reaktionsart**

Reaktionsart	Schematisch	
elektrochemisch	<ul style="list-style-type: none"><li>• Metallauflösung in einem elektrisch leitenden Medium, sodass die Entstehung von <math>e^-</math> und deren Verbrauch nicht am selben Ort erfolgt</li><li>• Es fließt Strom bei der Redoxreaktion (Ausbildung von Anode und Kathode)</li><li>• <i>Beispiel:</i> Fe an Luft (Elektrolytwirkung der Luftfeuchtigkeit ab ca. 60%)</li></ul>	
		
	Anodische Oxidationsreaktion:	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
	kathodische Reduktionsreaktion: (hier nur Beispiele für Reaktionen in sauren Lösungen)	Entwicklung von Wasserstoff $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
		Verbrauch von Sauerstoff $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
chemisch	<ul style="list-style-type: none"><li>• Reaktion direkt zwischen molekularen Stoffen, also am selben Ort</li><li>• Es fließt <u>kein</u> Strom bei der Redoxreaktion</li><li>• <i>Beispiel:</i> Bildung von Oxidschichten in heißen Gasen wie <math>O_2</math> (Verzunderung beim Schweißen)</li></ul>	
		
metallphysikalisch	<ul style="list-style-type: none"><li>• Werkstoffveränderung aufgrund von physikalischen Vorgängen</li><li>• <i>Beispiel:</i> Diffundieren von Fremdatomen in den Werkstoff wie bei der wasserstoffinduzierten Rissbildung (Wasserstoffversprödung)</li></ul>	
	 <p>Quelle:[64]</p>	

Die Korrosionsvorgänge in einem Endschalldämpfer können grundsätzlich in zwei Kategorien aufgeteilt werden, sodass in der vorliegenden Arbeit sowohl elektrochemische als auch chemische Korrosionsvorgänge zu berücksichtigen sind:

- elektrochemische Vorgänge

Der Endschalldämpfer befindet sich im Cold-End-Bereich, also im nasskorrosiven Bereich. Von innen wird das Material von Kondensatrückständen angegriffen und von außen beispielsweise durch Straßenspritzwasser, das besonders im Winter aufgrund von Streusalzen viele Chloride enthält.

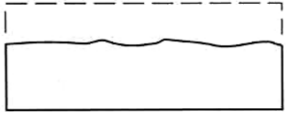
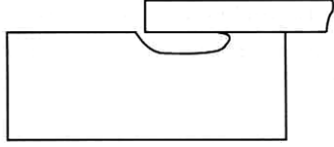


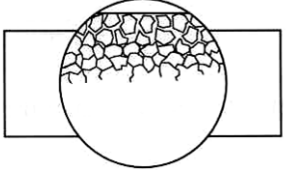
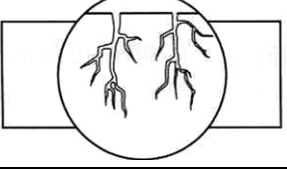
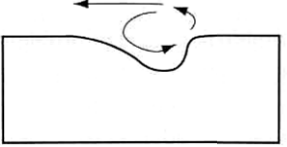
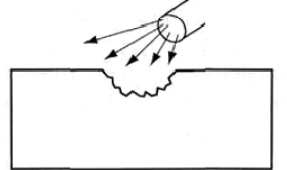
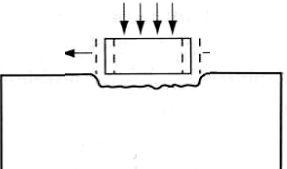
- chemische Vorgänge

Während der Betriebsdauer erreicht ein Endschalldämpfer lokale Materialtemperaturen bis zu 600 °C in sogenannten Hot-Spot-Bereichen. Bei Temperaturen ab 200 °C beginnt das eingesetzte Material sich zu verfärben, d.h. Anlauffarben werden sichtbar, die ein eindeutiges Indiz für die Ausbildung von Oxidschichten sind. Diese Verfärbungen entstehen im Zuge der chemischen Reaktion der Oberfläche mit Sauerstoff.

Welche Korrosionserscheinung im nasskorrosiven Bereich auftritt, ist von verschiedenen Faktoren abhängig: Welches Material wurde verwendet? Berühren sich unterschiedliche Legierungen? Wie sieht die Konstruktion aus, liegen Spalte bzw. Steck- oder Schweißverbindungen vor?

In **Tabelle 2-5** wird eine Übersicht unterschiedlicher Korrosionserscheinungen gegeben. Dies ist eine allgemeine Übersicht, wobei nahezu alle Erscheinungsformen auch in Abgasanlagen unter den entsprechenden Gegebenheiten auftreten können.

**Tabelle 2-5: Gliederung des elektrochemischen Korrosionsangriffs<sup>2</sup> entsprechend der Charakterisierung des Angriffsortes; Grafiken nach Jones [64]**

Angriffsort	Korrosionserscheinung		Schematisch
gleichförmig	Flächenkorrosion unter...	Wasserstoffentwicklung	
		Sauerstoffverbrauch	
lokaler Angriff	Spaltkorrosion		
	Lochkorrosion (Muldenkorrosion)		
	Kontaktkorrosion (galvanische Korrosion)	Bauteile unterschiedlicher Materialien (makroskopisch)	 unedel                      edel
		Heterogenes Gefüge (mikroskopisch)	
	Interkristalline Korrosion		
lokaler Angriff, in Kombination mit mechanischer Belastung	Spannungsrissskorrosion	Statische Belastung	
	Schwingungsrissskorrosion	Dynamische Belastung	
	Erosionskorrosion		
	Kavitationskorrosion		
	Reibkorrosion		

<sup>2</sup> Mikrobiell induzierte Korrosion wird in dieser Gliederung nicht berücksichtigt. In [65] sind hierzu nähere Erläuterungen zu finden.

Tatsächlich tritt Erosionskorrosion eher selten in Abgasanlagen auf und Kavitationskorrosion konnte bisher nicht beobachtet werden. Die vorliegende Arbeit untersucht Lochkorrosionserscheinungen. Nähere Ausführungen zu dieser Korrosionserscheinung sind im nachstehenden Abschnitt zu finden.

### 2.2.2 Mechanismen der Lochkorrosion

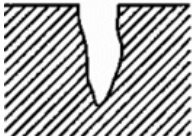






Lochkorrosion, auch bekannt als Lochfraßkorrosion, zählt zu den lokalen Angriffsformen der Korrosion.

Nach DIN 50900 Teil 1 [61] ist Lochkorrosion die *„Korrosion, bei welcher der elektrolytische Metallabtrag nur an kleinen Oberflächenbereichen abläuft und Lochfraß [...] erzeugt.“* Lochfraß ist die *„Korrosionsform, bei der kraterförmige, die Oberfläche unterhöhrende oder nadelstichige Vertiefungen auftreten. Außerhalb der Lochfraßstelle liegt praktisch kein Flächenabtrag vor. Die Tiefe der Lochfraßstelle ist in der Regel gleich oder größer als ihr Durchmesser. [...] Eine Abgrenzung zwischen Mulde und Lochfraßstelle ist in Grenzfällen nicht möglich.“*

Ein Beispiel für diese Form des Korrosionsangriffs ist die chloridinduzierte Lochkorrosion an passiven Edelstählen. Allgemein kann gesagt werden, dass die passive Oberfläche, auch als Passivschicht bekannt, edler ist als das darunterliegende Material. Wird nun die Passivschicht lokal durchbrochen, ohne dass sie sofort wieder repassivieren kann, liegt ein verhältnismäßig kleiner aktiver Bereich (Anode) neben einem großen kathodischen Bereich (die Passivschicht) vor. Durch den großen Flächenunterschied bilden sich hohe anodische Stromdichten aus, die schnell große, tiefe Löcher entstehen lassen. Ob sich tatsächlich ein stabiles Lochwachstum ausbildet oder mit welcher Geschwindigkeit die Löcher wachsen, hängt wiederum von den Umgebungsbedingungen ab. Voraussetzung für diese Korrosionsform ist das Vorhandensein von speziellen Ionen, wie Halogenid-, Perchlorat- oder Sulfat-Ionen [66]. Bei Endschalldämpfern sind am häufigsten  $\text{Cl}^-$ -Ionen als Auslöser für die Lochkorrosion zu finden.

Die Erscheinungsformen (Lochformen) werden in der ASTM-Norm G 46 [67] entsprechend **Tabelle 2-6** beschrieben.

**Tabelle 2-6: Erscheinungsformen der Lochkorrosion im Querschnitt, angelehnt an die ASTM-Norm G 46 [67]**

Maximale Ausdehnung von oben einsehbar			
Maximale Ausdehnung <b>nicht</b> von oben einsehbar			
Richtung der maximalen Ausdehnung			

Elektrochemisch wird bei der lokalen Zerstörung der Passivschicht vom Erreichen des Durchbruchpotentials bzw. Lochfraßpotentials gesprochen. Von einer Schädigung der Oberfläche kann bereits vor Erreichen dieser Phase gesprochen werden. Wird die Passivschicht durchbrochen und heilt sofort wieder aus, hat bereits eine Initiierung, also eine Schädigung stattgefunden.

Löcher wachsen i.d.R. auch nicht endlos. Durch Änderung der Umgebungsbedingungen kann das Wachstum wieder zum Stillstand kommen und die Lochoberfläche repassiviert. Elektrochemisch wird vom Unterschreiten eines Schutzpotentials, auch Repassivierungspotential genannt, gesprochen.

Generell kann der Mechanismus der Lochkorrosion bei passiven Metallen in zwei Phasen eingeteilt werden [68]:

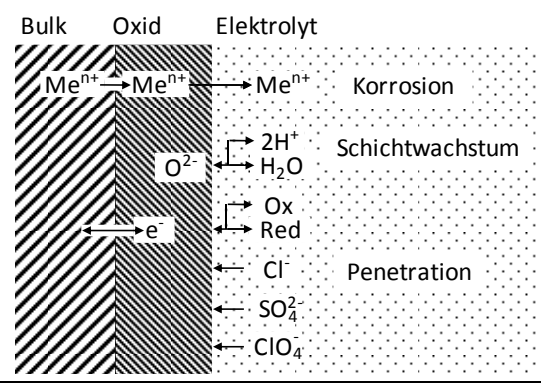
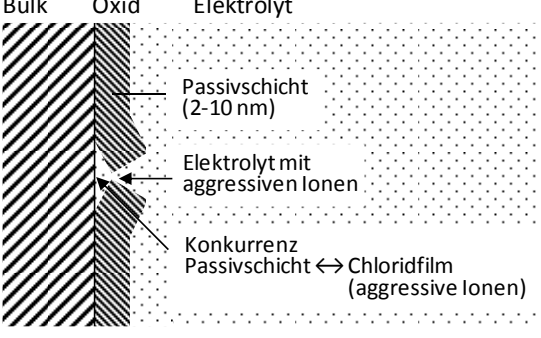
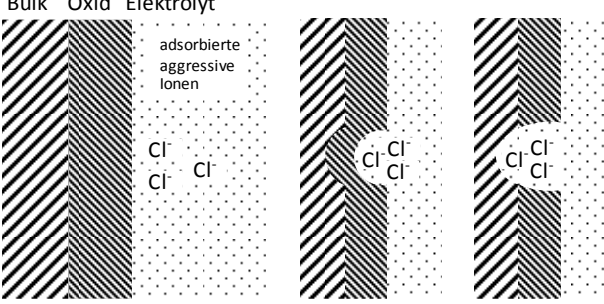
- (1) Lochinitiierung (lokales Versagen der Passivschicht)
- (2) Lochwachstum (Ausbildung stabiler Löcher)

## Lochinitiiierung

Kleinste strukturelle Störungen der Deckschicht, in der Größenordnung von Fremdatomeinschlüssen, Ausscheidungen oder Versetzungen, können als Ausgang für eine Lochkeimbildung dienen. [69]

Für die Initiierungsmechanismen werden in der Literatur im Wesentlichen drei Möglichkeiten diskutiert. Strehblow [70] fasst diese zusammen (**Tabelle 2-7**), wobei immer von der Anwesenheit von  $\text{Cl}^-$ -Ionen ausgegangen wird.

**Tabelle 2-7: Modelle der Lochkeimbildung; Grafiken nach [70]**

Initiierungsmechanismen	Beschreibung
<p><b>Penetrationsmechanismus</b></p> 	<p>Aufgrund des elektrischen Feldes, das sich zwischen Oxidschicht und Bulk ausbildet, wandern Kationen aus dem Bulk Richtung Elektrolyt und Anionen aus dem Elektrolyt Richtung Bulk. Die so erzeugten Gitterfehler erhöhen die lokale Leitfähigkeit, sodass örtlich eine schnellere Metallauflösung möglich wird. [71, 72]</p>
<p><b>Filmbruchmechanismus</b></p> 	<p>Ausgehend von Eigenspannungen in der Passivschicht bilden sich Risse, und das blanke Metall kommt mit dem Elektrolyt in Kontakt. Kann die Schicht nicht schnell genug repassivieren, erfolgt der Korrosionsangriff. [73, 74]</p>
<p><b>Adsorptionsmechanismus</b></p> 	<p>Bei diesem Mechanismus werden anstelle von <math>\text{OH}^-</math> oder <math>\text{O}^{2-}</math> lokal adsorbierte <math>\text{Cl}^-</math>-Ionen (oder andere aggressive Anionen) in die Passivschicht eingebaut. Es kommt zur Bildung von Oxyhaliden, welche sich sehr schnell auflösen. Dadurch wird die Passivschicht langsam abgebaut. [75, 76, 77]</p>

Der *Penetrationsmechanismus* wird in der Literatur sehr kritisch betrachtet, nicht zuletzt, weil größere Anionen wie  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{ClO}_4^-$ , die ebenso zur Lochkorrosion führen [66], kaum durch die Passivschicht migrieren können [73, 78]. Einige Autoren wie Schneider *et al.* [79] konnten keine  $\text{Cl}^-$ -Ionen in der Passivschicht nachweisen, wenn die Passivschicht in chlorfreien Elektrolyten gebildet und erst während der Korrosionsversuche  $\text{Cl}^-$ -Ionen zugegeben wurden, was ebenfalls gegen den Mechanismus spricht. Fromhold *et al.* [80] und Heusler [81] beschreiben diesen Mechanismus als einen  $\text{Cl}^-$ -Iontentransport entlang von Fehlstellen (wie Korngrenzen, Versetzungen), sodass an diesen Stellen eine Lochinitiierung erfolgen kann. Mit diesem Ansatz lassen sich zwei Beobachtungen erklären: (1) Amorphe Schichten sind korrosionsbeständiger als polykristalline [80]; (2) Die Inkubationszeit von Lochinitiierungen nimmt mit zunehmender Probenoberfläche ab [81].

Der *Filmbruchmechanismus*, auch unter Schichtrissmechanismus [82] bekannt, erfolgt an Stellen hoher Spannungen der Passivschicht, ausgelöst durch Fehlstellen jeglicher Art, partielle Hydratation bzw. Dehydratation des Oxids oder Verunreinigungen [82, 74]. Dieser Mechanismus setzt das Vorhandensein eines aggressiven Elektrolyten voraus, da das Passivieren ein sehr schneller Vorgang ist und die Schicht sonst leicht wieder ausheilen kann [82].

Der *Adsorptionsmechanismus* ist ein Mechanismus bei dem die Passivität aufgehoben wird, indem die chemisorbierten  $\text{O}^{2-}$ -Ionen verdrängt werden und an deren Stelle die  $\text{Cl}^-$ -Ionen treten. Ist diese Reaktion schneller als das Repassivieren, bricht die Passivschicht zusammen. Gerasimov *et al.* [83] konnten eine Zunahme der Adsorption in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer oder  $\text{Cl}^-$ -Konzentration beobachten. Kurz vor Erreichen des Durchbruchpotentials wird eine deutlich erhöhte Adsorption festgestellt [83].

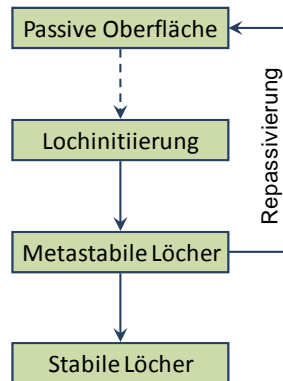
Eine weiterführende kritische Betrachtung dieser Modelle ist in [18] zu finden.

Worch *et al.* [78] stellen ein Modell auf, welches alle drei Mechanismen umfasst, wobei der Penetrationsmechanismus nicht als das Durchwandern der Passivschicht, sondern als das Durchwandern eines Hydratfilms berücksichtigt wird. Lochkeime bilden sich dabei durch die Protonierung der Passivschicht (vgl. Adsorptionsmechanismus). Mit Hilfe dieses Modells lässt sich sowohl flächige als auch lokale Schichtauflösung erklären.

In der Literatur gibt es weitere Modelle, auf die hier nicht weiter eingegangen wird. Die meisten Modelle haben jedoch gemein, dass Defekte in der Passivschicht zur Adsorption von z.B. Chlorid-Ionen führen, wodurch schließlich ein lokaler Korrosionsangriff ermöglicht wird.

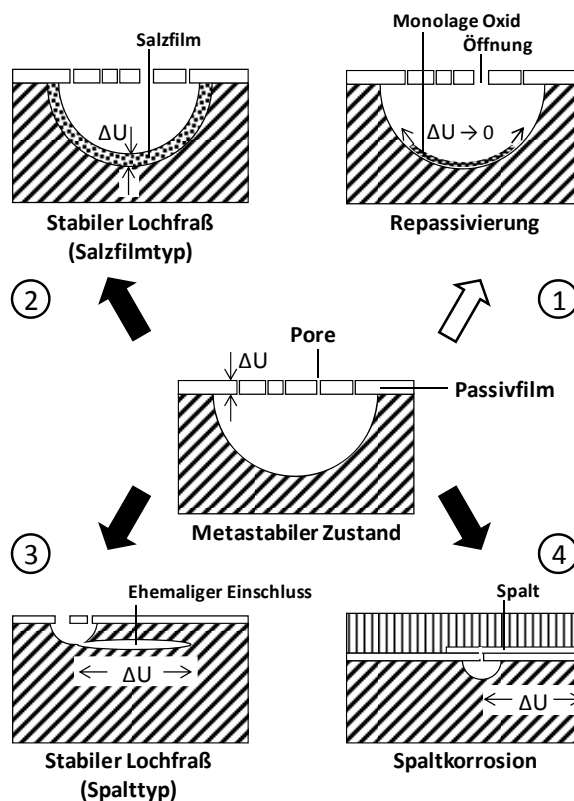
## Lochwachstum

Durch die Bildung eines Lochkeims entsteht ein metastabiler Zustand, der wie in **Abbildung 2-9** dargestellt, entweder durch die ausreichend schnelle Bildungsreaktion der Passivschicht wieder repassiviert oder in einen stabilen Wachstumszustand übergeht.



**Abbildung 2-9:** Von der passiven Oberfläche zum stabilen Lochwachstum

Böhni und Stockert [84] beschreiben in ihrer Arbeit neben der Voraussetzung für ein Repassivieren auch drei Möglichkeiten der Stabilisierung von Lochkeimen, welche in **Abbildung 2-10** skizziert werden. Dabei gehen sie davon aus, dass die Bildung von Lochkeimen an Fehlstellen, wie an nichtmetallischen Einschlüssen in der Oberfläche stattfindet.

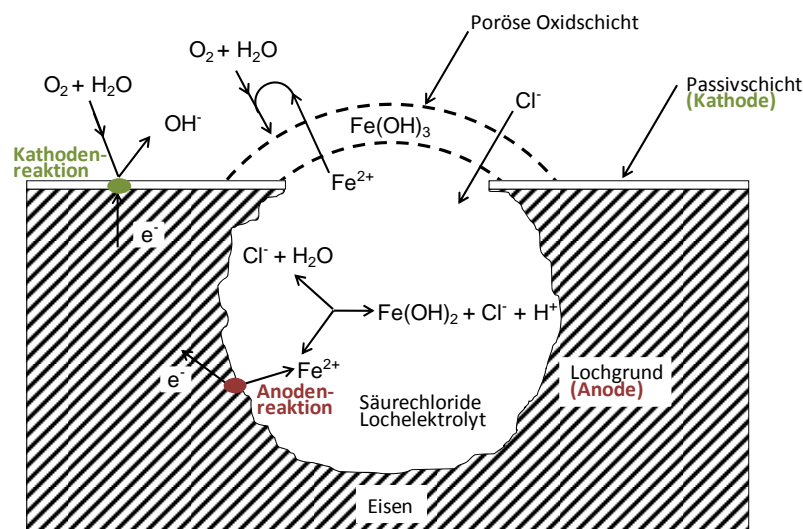


**Abbildung 2-10:** Schematische Darstellung der Entwicklungsmöglichkeiten eines metastabilen Lochs beim Wegplatzen eines Teils der Passivschicht; nach Stockert [85]



- ① **Repassivierung:** Damit eine aktive Metallauflösung erfolgen kann, ist ein Ladungsausgleich in der Passivschicht erforderlich. Kann dieser Ladungsausgleich nach einer Verletzung der Passivschicht nicht mehr aufrecht erhalten werden, kommt es zur Repassivierung.
- ② **Stabiler Lochfraß (Salzfilm):** Können sich während der Verletzung der Passivschicht  $\text{Cl}^-$ -Ionen auf der „blanken“ Metalloberfläche ablagern und dort einen Salzfilm bilden, kann der Ladungsausgleich aufrecht erhalten werden, und es kommt zur aktiven Metallauflösung [73].
- ③ **Stabiler Lochfraß (Spalttyp):** Findet eine Metallauflösung z.B. in der Nähe von vorzugsweise löslichen, nichtmetallischen Einschlüssen (wie  $\text{MnS}$ ) statt, kommt es zur aktiven Auflösung aufgrund der Spaltwirkung des entstandenen Hohlraums auch bei niedrigerem Ladungsausgleich (Spaltkorrosion im mikroskopischen Maßstab).
- ④ **Spaltkorrosion:** Aufgrund von Aufkonzentrationen im sich kaum austauschenden Elektrolyten im Spalt kann bereits ein geringer Ladungsausgleich zur lokalen Metallaufklärung führen.

Für den Stabilisierungsmechanismus „Salzfilm“ sind laut Böhni und Stockert [84] hohe  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen notwendig. Zusätzlich wird dieser Mechanismus durch stabile Passivschichten gefördert, sodass elektropolierte und thermisch oxidierte Proben deutlich niedrigere Durchbruchspotentiale aufweisen [85]. Eine poröse Passivschicht würde eher aufreißen, und damit sich dann noch ein Salzfilm ausbildet, sind sehr hohe Lochstromdichten bzw. Potentiale notwendig. Burstein *et al.* [86, 87] beschreiben außerdem die Notwendigkeit eines abgedeckten Lochkeims zur Entwicklung stabiler Löcher. Durch diesen „Deckeleffekt“ findet eine diffusionskontrollierte Ansäuerung des Elektrolyten aufgrund der Bildung von  $\text{H}^+$ -Ionen statt (**Abbildung 2-11**).



**Abbildung 2-11:** Schematische Darstellung auftretender Prozesse an einem aktiv wachsenden Loch in Eisen; nach Jones [64]

Ein zu frühes Aufbrechen dieser Deckschicht, bestehend aus der Passivschicht oder Korrosionsprodukten, würde zum Austausch des Elektrolyten und somit zum Repassivieren des Loches führen. Ob die Löcher ohne Deckel stabil weiterwachsen können, wird durch die inzwischen ausgebildete Lochgröße und Geometrie bestimmt.

In der Praxis sind laut Böhni und Stockert [84] häufig die Stabilisierungsmechanismen „Spalttyp“ und „Spaltkorrosion“ zu finden, sodass im Falle von nichtmetallischen Einschlüssen zur Beschreibung der Korrosionsfaktoren zusätzlich die Anzahl und Größe dieser Einschlüsse eine bedeutende Rolle spielen. Böhni *et al.* [88] ermittelten eine Abhängigkeit des stabilen Lochwachstums von der Größe der MnS-Einschlüsse, an denen die Initiierung stattfindet.

Um das Auftreten von Lochkorrosion zu vermeiden, werden in der Anwendung unterschiedliche Möglichkeiten eruiert: Absenkung der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration im Elektrolyten, Erhöhung des pH-Wertes saurer Lösungen, kathodischer Schutz von Bauteilen oder Einsatz von Materialien, die lochkorrosionsmindernde Legierungselemente aufweisen und damit zur passiven Deckschichtbildung beitragen (bei Edelstählen zählen hierzu z.B. Chrom, Molybdän und Stickstoff in Kombination mit Molybdän [89, 90], deren korrosionshemmende Wirkung in der Literatur oftmals in Form der **Pitting Resistance Equivalent Number** (PREN) ausgedrückt wird).

### 3 EXPERIMENTELLE DETAILS

Die Rahmenbedingungen für die Versuche orientieren sich an den Anforderungen der Abgasanlagenindustrie. Abgasanlagen sind verschiedenen Bedingungen ausgesetzt. Generell kann eine Abgasanlage bezüglich der Korrosionsanforderungen nach zwei Gesichtspunkten eingeteilt werden:

- (1) Materialtemperatur: Hot- und Cold-End (siehe **Abbildung 1-1**, Seite 2)
- (2) Umgebung: Innen (entlang des Abgasstromes) und Außen

Im Innenraum bildet sich Abgaskondensat meist mit sauren pH-Werten im Bereich von 6.5 - 2.4 [91], wodurch eine nasskorrosive Atmosphäre entsteht. Diese Atmosphäre wird durch eindringende Chloride zunehmend verschärft. Ebenso ist der äußere Bereich der Bauteile einer meist chloridhaltigen, feuchten Umgebung ausgesetzt (z.B. Streusalze). Zudem kommt es hier zusätzlich zu Thermoschocks, da meist eine hohe Temperaturdifferenz zwischen dem Spritzwasser von der Straße und der Materialtemperatur der Abgasanlage im Betrieb (je nach Bauteil und Betriebsdauer zwischen 200 °C und 950 °C) besteht.

Zu diesen Bedingungen, die sich ausschließlich aus den Einsatzbedingungen ergeben, kommen noch ökonomisch bedingte Aspekte, welche die Qualitätsanforderungen zusätzlich steigern. Neben den steigenden Garantiezeitforderungen ist es ebenso notwendig, das Gewicht von Bauteilen zu reduzieren. Diese Forderungen gehen vom Automobilhersteller als auch vom Endverbraucher aus.

Wird jedoch beispielsweise eine geringere Wandstärke verbaut, steigt automatisch die Anforderung an die Korrosionsbeständigkeit des Materials. Einen Überblick über die daraus resultierenden Werkstoffanforderungen sowie der verarbeitungstechnischen Anforderungen sind in **Tabelle 3-1** zusammengefasst.

**Tabelle 3-1: Übersicht der Werkstoffanforderungen für Endschalldämpfer [91]**

Werkstoffanforderungen		
einsatzbedingt	verarbeitungstechnisch	ökonomisch
<ul style="list-style-type: none"> <li>• hohe Nasskorrosionsbeständigkeit</li> <li>• hohe Biegewechselfestigkeit</li> <li>• hohe Warmfestigkeit</li> <li>• hohe Oxidationsbeständigkeit</li> <li>• hohe Heißgaskorrosionsbeständigkeit</li> <li>• hohe Thermoschockbeständigkeit</li> <li>• niedrige thermische Dehnung</li> <li>• niedrige Grobkornbildung infolge Hochtemperaturbetrieb</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• gute Tiefziehfähigkeit für Halbschalenschalldämpfer</li> <li>• mittlere Biegefestigkeit für Wickelschalldämpfer</li> <li>• gute Schweißbarkeit</li> <li>• niedrige Grobkornbildung beim Schweißen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• günstiges Preis-/Leistungsverhältnis</li> <li>• Verfügbarkeit</li> </ul>

Diese Anforderungen gilt es durch eine entsprechende Werkstoffauswahl zu erfüllen. In **Tabelle 3-2** wird eine Übersicht über aktuell eingesetzte Werkstoffe entsprechend der Abgasanlagenkomponenten gegeben.

**Tabelle 3-2: Typische Materialien der Komponenten einer Abgasanlage [1, 29, 92, 93]**

Komponenten	Abgaskrümmer	Krümmerrrohr	Katalysator	Verbindungsrohr	Mittelschalldämpfer	Endschalldämpfer	Endrohr
Einsatztemperatur (°C)	Hot End				Cold End		
	950 - 750		800 - 600		600 - 400		400 - 200
<b>Ferritische Stähle</b>	1.4509 1.4512 1.4513 1.4521	1.4509 1.4512 1.4513	1.4509 1.4513	1.4509 1.4512	1.4509 1.4512 1.4510 1.4113 1.4513 1.4526	1.4509 1.4512 1.4113 1.4513 1.4526	1.4509 1.4512 1.4513
<b>Austenitische Stähle</b>	1.4301 1.4541 1.4828	1.4301 1.4541 1.4828	1.4301 1.4541 1.4828	1.4301	1.4301 1.4541	1.4301 1.4541	1.4301 1.4401 1.4541

### 3.1 Werkstoffauswahl und Probenpräparation

Die Werkstoffauswahl für die vorliegende Arbeit orientiert sich an den typischerweise bei der Herstellung von Endschalldämpfern im europäischen Raum eingesetzten Güten. Im Fokus aller Untersuchungen steht der ferritische Werkstoff 1.4509. Bei den Untersuchungen wird dieser Stahl mit einer ferritischen (1.4512) und einer austenitischen (1.4301) Güte verglichen. Die chemische Zusammensetzung dieser Stähle ist in **Tabelle 3-3** zusammengefasst.

**Tabelle 3-3: Chemische Zusammensetzung (Gew.-%) und Farbcodierung der Werkstoffe 1.4512, 1.4509 und 1.4301 [94]**

Werkstoff- bezeichnung <sup>3</sup>	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Nb	N
1.4512 (AISI 409; X2CrTi12)	<0.03	<1.00	<1.00	<0.04	<0.04	10.5 – 12.5		6 x %(C+N) <0.65		
1.4509 (AISI 441; X2CrTiNb18)	<0.03	<1.00	<1.00	<0.04	<0.015	17.5 – 18.5		0.10 – 0.60	(3xC + 0.3) –1.00	
1.4301 (AISI 304; X5CrNi18-10)	<0.07	<1.00	<2.00	<0.045	<0.015	17.5 – 19.5	8.0 – 10.5			<0.11

Aus der Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzung geht hervor, dass im Vergleich zu 1.4509, 1.4512 weniger Chrom enthält und kein Niob hinzu legiert wurde. Die Legierung 1.4301 hat hingegen einen höheren Chromgehalt, ist nicht niob- bzw. titanstabilisiert und enthält zusätzlich Nickel als Austenitstabilisator. Der Kohlenstoffgehalt ist entsprechend niedrig, sodass die Korrosions- und Verformungseigenschaften nicht weiter beeinflusst werden. Niob wird als Karbidbildner hinzulegiert, da es affiner gegenüber Kohlenstoff ist als Chrom, und somit das Chrom homogener im Stahl verteilt bleibt und die Korrosionsbeständigkeit dadurch signifikant erhöht wird [95].

<sup>3</sup> Es werden in der gesamten Arbeit die Werkstoffbezeichnungen nach EN 10027-2 (Beispiel: 1.4509) verwendet. Zusätzlich sind in dieser Tabelle die Bezeichnung nach der ASTM-Norm (Beispiel: AISI 441) und der Kurzname nach EN 10 088-2 (Beispiel: X2CrTiNb18) für einen allgemeinen Überblick angegeben.

Die Wirkung der wesentlichen Legierungselemente wird in **Tabelle 3-4** beschrieben.

**Tabelle 3-4: Wirkung ausgewählter Legierungselemente nach [96]**

Chrom (Cr)	Nickel (Ni)	Titan (Ti)	Niob (Nb)
Ferritstabilisator	Austenitstabilisator	Ferritstabilisator	Ferritstabilisator
Karbidbildner		Karbid- und Nitridbildner	Karbid- und Nitridbildner
Hauptlegierungselement nichtrostender Stähle; Passivierung des Stahls ab ca. 13 Gew.-%	Verbesserte Korrosionsbeständigkeit; verbesserte Zähigkeit im austenitischen Gefüge	Verbessert Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion; führt bei höheren Gehalten zu Ausscheidungsvorgängen	Verbessert die Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion

## Oberflächenpräparation

Bei Korrosionsuntersuchungen spielt insbesondere der Zustand der Probenoberfläche eine maßgebliche Rolle. Der Lieferzustand entspricht einer Oberflächenbeschaffenheit von 2D (Definition siehe **Tabelle 3-5**).

**Tabelle 3-5: Ausschnitt aus „Ausführungsart und Oberflächenbeschaffenheit für Blech und Band“ kaltgewalzter Stähle, nach DIN EN 10 088-2 [97]**

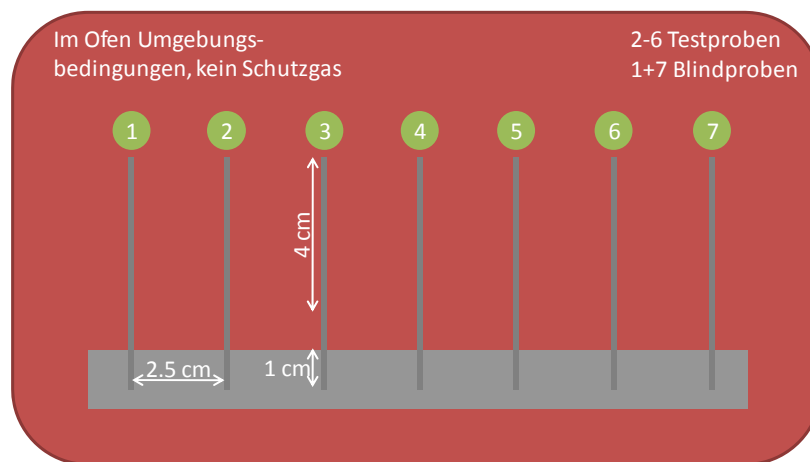
Kurzzeichen	Ausführungsart	Oberflächenbeschaffenheit	Bemerkungen
2H	Kaltverfestigt	Blank	Zur Erzielung höherer Festigkeitsstufen kalt umgeformt
2C	Kaltgewalzt, wärmebehandelt, nicht entzundert	Glatt, mit Zunder von der Wärmebehandlung	Geeignet für Teile, die anschließend entzundert oder bearbeitet werden, oder für gewisse hitzebeständige Anwendungen.
2D	Kaltgewalzt, wärmebehandelt, gebeizt	Glatt	Ausführung für gute Umformbarkeit aber nicht so glatt wie 2B oder 2R.
2B	Kaltgewalzt, wärmebehandelt, gebeizt, kalt nachgewalzt	Glatter als 2D	Häufigste Ausführung für die meisten Stahlsorten, um gute Korrosionsbeständigkeit, Glattheit und Ebenheit sicherzustellen. Auch übliche Ausführung für Weiterverarbeitung. Nachwalzen kann auch durch Streckrichten erfolgen.
2R	Kaltgewalzt, blankgeglüht	Glatt, blank, reflektierend	Glatter und blanker als 2B. Auch übliche Ausführung für Weiterverarbeitung.

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden sowohl an Proben mit ungeschliffenen (Lieferzustand) als auch geschliffenen (220-grit SiC-Papier) Oberflächen durchgeführt. Bei beiden Varianten wurden die Kanten geschliffen, da ein verstärkter Angriff der Kanten vermieden werden sollte. Die Bedeutung des Schleifens für das Korrosionsverhalten wurde

an austenitischen Legierungen in früheren Arbeiten [98 zitiert in 99, 100, 101, 102] untersucht, wobei alle übereinstimmend feststellten, dass mit abnehmender Oberflächenrauigkeit die Korrosionsbeständigkeit zunimmt. Im Lieferzustand weisen die Proben eine Oberflächenrauigkeit von etwa  $R_z = 2.5 \mu\text{m}$  und im geschliffenen Zustand etwa  $R_z = 1.5 \mu\text{m}$  auf.

### Herstellung temperaturousgelagerter Proben

Die Proben wurden stehend getempert, wobei darauf geachtet wurde, dass diese bei der Auslagerung im Ofen immer gleich große Abstände zueinander aufwiesen. Damit alle Probenseiten unter gleichen Bedingungen ausgelagert wurden, befanden sich jeweils am Ende der Reihe sogenannte Blindproben (1 und 7 in **Abbildung 3-1**) eingesetzt, die lediglich zur „Abschottung“ dienten.





















**Abbildung 3-1:** Stehende Probenpositionierung (2 bis 6) im Ofen und jeweils eine Blindprobe (1 und 7) zur Abschottung

Beim Tempern wurde immer wie folgt vorgegangen: Der Ofen wurde auf Soll-Temperatur vorgeheizt, anschließend wurden die Proben in den Ofen senkrecht gestellt. Nach Ablauf der Auslagerungszeit wurden die Proben entnommen und an Luft bei Raumtemperatur abgekühlt.

### Behandlungscodierung

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die einzelnen Versuche wie folgt farblich codiert (**Tabelle 3-6**). Dabei orientieren sich die Farben an den Anlauffarben, wie sie in **Abschnitt 4.1** näher beschrieben werden.

**Tabelle 3-6: Übersicht und Farbcodierung der Auslagerungsversuche (wenn nicht ausdrücklich anderes angegeben, wurden die Proben einmalig 10 h ausgelagert)**

Farbcode	Symbol unbehandelt	Auslagerungs- temperatur (°C)
		25 <sup>4</sup>
		200
		250 <sup>5</sup>
		300
		400
		500
		600
		700
		800

## 3.2 Chemische Schichtanalyse mittels XPS

Die Photoelektronenspektroskopie gehört zu den Messmethoden der Oberflächenanalytik. Sie beruht auf dem 1887 von Hertz [103] entdeckten und 1905 von Einstein [104] beschriebenen Photoeffekt und erfolgt im Ultrahochvakuum (UHV).

Mittels einer Lichtquelle wird eine Probe mit Photonen bestrahlt, dabei geht die Energie der Photonen auf die gebundenen Elektronen über. Ist dabei die absorbierte Energie  $h\nu$  größer als die Summe aus der Bindungsenergie des Elektrons  $E_{Bin}$  und der Austrittsarbeit  $\Phi$ , wird das Elektron emittiert. Die so entstandenen Photoelektronen werden detektiert und in Abhängigkeit von ihrer Bindungsenergie (bzw. kinetischen Energie) und Intensität grafisch in einem Spektrum dargestellt.

<sup>4</sup> Die Ergebnisse der ungetemperten Proben sind grafisch unter der Auslagerungstemperatur 25 °C zu finden.

<sup>5</sup> Proben die 5 h bei 200 °C und weitere 5 h bei 300 °C ausgelagert wurden (ohne zwischenzeitliches Herausnehmen aus dem Ofen)



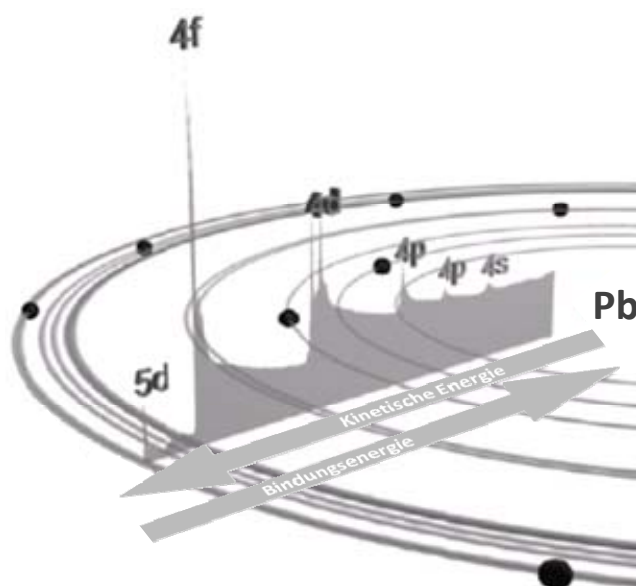
Entsprechend der Anregungsquelle, also der Energie  $h\nu$  des anregenden Photons, wird zwischen UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy,  $h\nu < 100$  eV) und XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy,  $100 \text{ eV} < h\nu < 10 \text{ keV}$ ) unterschieden.

Die Energie der emittierten Photoelektronen ist direkt abhängig von der Energie der absorbierten Photonen (vgl. **Gleichung 3.1**).

$$E_{kin} = h\nu - E_{Bin} - \Phi \quad (3.1)$$

Abhängig von der zur Bestrahlung verwendeten Energie werden im Festkörper unterschiedliche Bereiche des Atoms angesprochen. Aufgrund der niedrigen Energie und der damit verbundenen hohen Auflösung wird UPS zur Untersuchung der Valenzstruktur verwendet. Die Photonen bei XPS weisen ein Vielfaches an Energie auf und führen daher zur Emission der stärker gebundenen Elektronen der Rumpfniveaus, deren Bindungsenergie (bzw. kinetische Energie) charakteristisch für das jeweilige Element ist. Zwar werden aufgrund der hohen Anregungsenergie Elektronen von Atomen, die tief im Material sind, angeregt, dennoch tragen nur die Elektronen zur Bildung der diskreten Peaks bei, die oberflächennah und damit ungebremst aus dem Material austreten und detektiert werden. Dies führt zu einer hohen Oberflächensensibilität dieser Messtechnik. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche wurde in dieser Arbeit XPS verwendet.

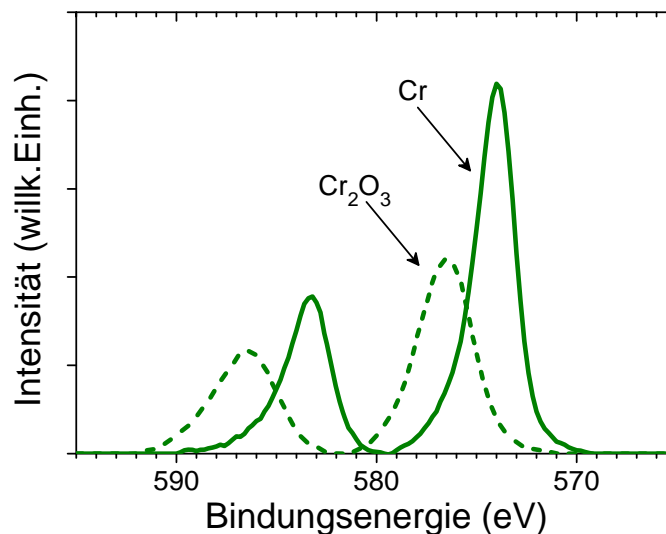
Die aufgenommenen Spektren stellen die Energien der detektierten Elektronen gegenüber deren Häufigkeit (Intensität) dar. In **Abbildung 3-2** ist grafisch die Intensitätsverteilung eines Spektrums mit den dazugehörigen Elektronen vereinfacht im Bohrschen Atommodell nach Watts *et al.* [105] am Beispiel von Blei dargestellt.



**Abbildung 3-2:** Bohrsches Atommodell von Blei und das dazugehörige XPS-Spektrum; Grafik nach Watts *et al.* [105]

Grundsätzlich setzt sich ein Spektrum aus den Energien der Photo- und Augerelektronen sowie dem Sekundäruntergrund zusammen. Die Entstehung der Augerelektronen beruht auf dem Augereffekt (beschrieben 1922 von Meitner [106] und 1923 von Auger [107]). Durch die von außen zugeführte Strahlung wird ein Elektron (genau: Photoelektron) herausgelöst. Beim Rekombinieren, d.h. ein Elektron eines höheren Niveaus füllt das so entstandene Loch auf, wird Energie frei, die wiederum ein Elektron (genauer: Augerelektron) eines höheren Niveaus anregt und herauslöst. Der Sekundärelektronenuntergrund entsteht kontinuierlich durch das Detektieren von Elektronen, die durch inelastische Streuung im Festkörper Energie verloren haben – daher steigt der Untergrund mit zunehmender Bindungsenergie (bzw. abnehmender kinetischen Energie) an – und kann somit nicht mehr einem spezifischen Element zugeordnet werden.

Elektronen, die aus einer oxidischen Verbindung stammen, weisen eine andere Bindungsenergie auf, wodurch sich der dazugehörige Peak im Spektrum um einige eV relativ zum elementaren Peak verschiebt (**Abbildung 3-3**). Dieses Phänomen ist auch unter dem Begriff „chemical shift“ bekannt, weshalb diese Methode auch als ESCA (**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis) bezeichnet wird.



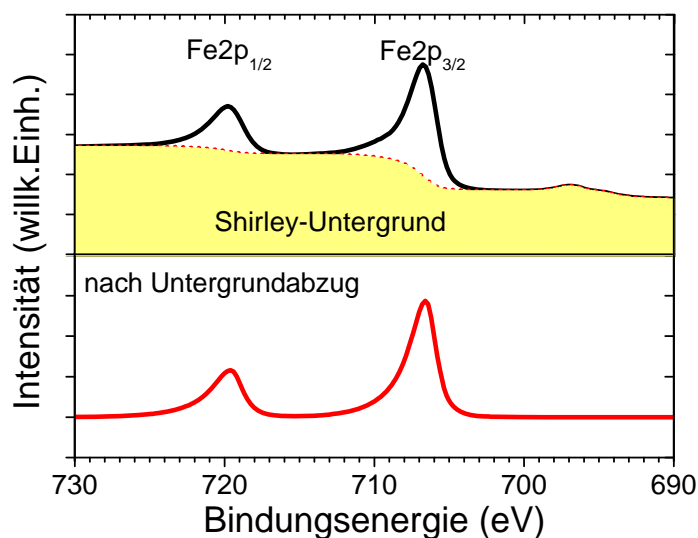
**Abbildung 3-3:** Darstellung des „chemical shift“ am Beispiel des Cr2p-Peaks von elementarem (durchgehend) und oxidiertem (gestrichelt) Chrom

Zusammenfassend lassen sich aus dem XPS-Spektrum folgende Informationen extrahieren:

- von welchem Element das Elektron stammt (z.B. Pb)
- von welchem Orbital das Elektron stammt (Haupt- und Nebenquantenzahl z.B. 4s)
- aus welcher chemischen Verbindung das Elektron stammt (z.B. PbO)
- durch welchen Effekt das Elektron herausgelöst wurde (Photo- oder Augereffekt)

### 3.2.1 Quantitative Auswertung

Indem die Flächen unterhalb der Peaks eines aufgenommenen Spektrums quantitativ ausgewertet werden, kann auf die Konzentration der einzelnen Elemente in der Probe rückgeschlossen werden. Die quantitative Auswertung erfolgt durch die integrierte Intensität des Rumpfspeaks. Bevor die Fläche unter den Peaks bestimmt werden kann, muss der Sekundärelektronenuntergrund abgezogen werden. Der Untergrund wird für die nachfolgenden Auswertungen mittels eines Untergrundabzugs nach Shirley [108] korrigiert. Bei dieser Korrektur wird davon ausgegangen, dass der Untergrund aus inelastisch gestreuten Elektronen mit steigender Bindungsenergie zunimmt, sodass der Abzug proportional zur integrierten Intensität gebildet wird. Ein Beispiel eines solchen Untergrundabzuges ist in **Abbildung 3-4** zu sehen.



**Abbildung 3-4:** Darstellung eines aufgenommenen Spektrums (Fe2p) von elementarem Eisen; oben: Spektrum (schwarz) vor Abzug des Sekundärelektronenuntergrundes (gelb) mit Darstellung des Abzuges nach Shirley (rot gepunktet); unten: Spektrum (rot) nach Abzug des Sekundärelektronenuntergrundes

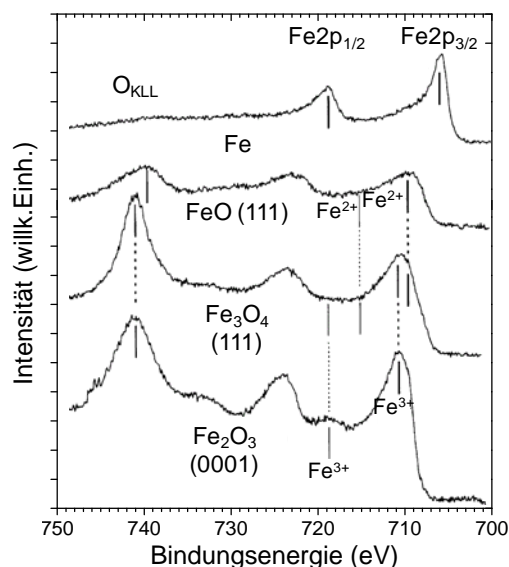
Grundsätzlich wird davon ausgegangen, dass nach einem Untergrundabzug die Peaks mittels symmetrischer Fits auszuwerten sind. Ausnahmen stellen hier die Peaks elementarer Metalle dar, die asymmetrisch gefittet werden. Das asymmetrische „Tailing“ zu höheren Bindungsenergien ist in **Abbildung 3-4** (rotes Spektrum) zu sehen. Auf die Ursachen soll hier nicht eingegangen werden, weitere Ausführungen siehe in [109].

Die Doppelpeakstruktur der Fe2p-Schale ist auf unterschiedliche Zustände aufgrund von verschiedenen Spin-Bahn-Kopplungen zurückzuführen. Betroffen sind demnach nur Elektronen eines Energieniveaus mit einem magnetischen Bahn-Moment, Nebenquantenzahl  $l > 0$  (d.h. p-, d- oder f-Niveau). Bei dem Herauslösen des Elektrons gibt es eine Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Spin-Moment und dem magnetischen

Bahn-Moment. Wie sich die einzelnen Peakbezeichnungen ergeben wird bei Watts [Kapitel 1.2 in 105] übersichtlich dargestellt. Demnach wird z.B. das p-Niveau in zwei Peaks aufgespaltet ( $j = l \pm s$  mit  $s = \frac{1}{2}$ ), sodass sich die Bezeichnungen  $2p_{1/2}$  und  $2p_{3/2}$  ergeben. Zwischen den beiden Peaks besteht ein festes Intensitätsverhältnis von  $(2j_- + 1) : (2j_+ + 1)$ , woraus ein Flächenverhältnis von 1 : 2 für  $2p_{1/2}$  und  $2p_{3/2}$  resultiert. Daher ist es ausreichend, bei der Auswertung der Spektren lediglich einen der beiden Peaks zu berücksichtigen.

Wie im vorherigen Abschnitt in **Abbildung 3-2** zu sehen war, sind in einem Spektrum immer mehrere Peaks eines Elementes zu finden. So sind in Spektren einer Fe-Legierung neben dem Fe2p- auch Fe3p-Peaks zu finden. Die quantitative Auswertung wird i.d.R. auf die Peaks gestützt, deren Intensität am höchsten ist, also hier auf den Fe2p-Peak.

Wie bereits erwähnt, ist bei Elektronen, die aus oxidierten Verbindungen stammen, ein „chemical shift“ zu beobachten. Bei oxidiertem Eisen tritt ein weiteres Phänomen auf. Die Oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ ) und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ) weisen unterschiedliche Valenzzustände auf. Demnach sind neben dem „chemical shift“ auch sogenannte  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Satelliten, wie in **Abbildung 3-5** dargestellt, zu finden.



**Abbildung 3-5:** XPS-Spektren der Fe2p-Peaks von elementarem Eisen und verschiedenen Eisenoxiden; nach Weiss et al. [110]

Diese Satelliten werden auch Shake-Up-Satelliten genannt und entstehen aufgrund einer Wechselwirkung der Elektronen auf dem Weg aus der Probe mit Plasmonen, wodurch sie einen definierten Energieverlust erfahren. Die Elektronen werden deshalb bei höheren Bindungsenergien detektiert. Da diese Elektronen bei einer Auswertung des Hauptpeaks nicht mit berücksichtigt werden, muss die Fläche unterhalb der Satelliten ebenfalls ausgewertet werden.

Bevor die Flächen unterschiedlicher Elemente miteinander verglichen werden können, müssen die einzelnen Flächen mittels des entsprechenden Photoionisationsquerschnitts (engl.: **Relative Sensitivity Factors, R.S.F.**) gewichtet werden, um die Wahrscheinlichkeit, dass ein elementspezifisches Elektron aus der Schale gelöst wird, zu berücksichtigen.

### 3.2.2 Informationstiefe und chemische Tiefenanalyse

Die Röntgenstrahlung regt Elektronen im Festkörper in einer Tiefe von einigen  $\mu\text{m}$  an. Elektronen, die aus der Oberfläche treten und einem spezifischen Element zugeordnet werden können, stammen jedoch aus einer weitaus geringeren Tiefe. Diese Informationstiefe (auch Ausdringtiefe genannt) wird über die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  (engl: **I**nelastic **M**ean **F**ree **P**ath, IMFP) definiert. Generell kann davon ausgegangen werden, dass 95 % der detektierten Elektronen aus einer maximalen Informationstiefe von

$$3 \lambda \cdot \sin \theta \quad (3.2)$$

stammen [111]. Dabei entspricht  $\theta$  dem Austrittswinkel der Elektronen zur Oberfläche und wird durch die Position des Analysators zur Oberfläche bestimmt. Die Informationstiefe kann somit über die Änderung des Austrittswinkels variiert werden. Die Oberflächenempfindlichkeit kann über einen flachen Austrittswinkel erhöht werden. Experimente und theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass  $\lambda$  in erster Näherung über die **Gleichungen 3.3** bzw. **3.4** nach Seah [112] ermittelt werden kann.

$$\lambda_i = \frac{A_i}{E_{kin}^2} + B_i \sqrt{E_{kin}} \quad (3.3)$$

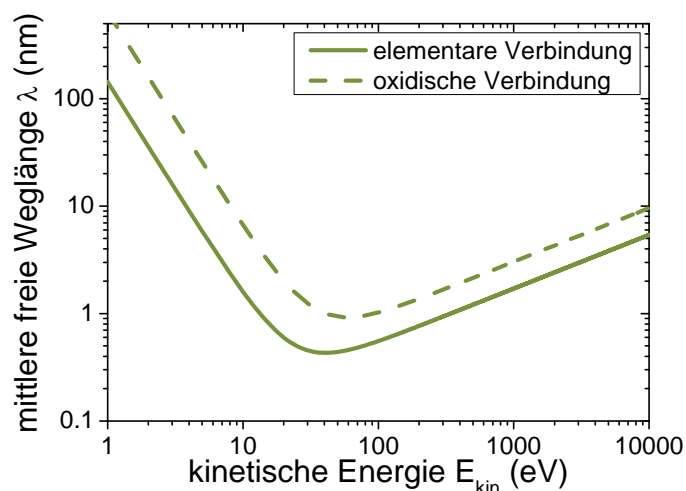
$$\lambda_i = B_i \sqrt{E_{kin}} \quad \text{für } E_{kin} > 150 \text{ eV} \quad (3.4)$$

$\lambda_i$  mittlere freie Weglänge

$A_i, B_i$  empirische Konstanten nach [112], siehe auch **Abschnitt A.2**

$E_{kin}$  kinetische Energie der Elektronen

Abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen ergibt sich die „universelle Kurve“ für Elemente und oxidische Verbindungen, wie sie in **Abbildung 3-6** dargestellt ist.



**Abbildung 3-6:** „Universelle Kurve“ der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  von Elektronen aus elementaren (durchgehend) und oxidischen Verbindungen (gestrichelt); nach Daten von Seah et al. [112]

XPS dient in dieser Arbeit dazu, das Chrom/Eisen-Verhältnis als Funktion des Abstandes von der Oberfläche darzustellen und die Oxidschichtdicke zu bestimmen.

Diese chemische Tiefenanalyse kann nach unterschiedlichen Methoden erfolgen, die entsprechend einer Beschreibung in [105] in folgender Gliederung wiedergegeben wird:

1. Zerstörungsfreie Tiefenanalyse

a. Variation des Austrittswinkels

Der Winkel  $\theta$  zwischen Probe und Analysator wird systematisch von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  variiert, wodurch sich die Informationstiefe verändert (engl.: **Angle Resolved X-Ray Photoelektron Spectroscopy**, AXPS). Die maximale Informationstiefe wird bei der Messung bei  $\theta = 90^\circ$  (auch „normal emission“ genannt), verglichen mit **Gleichung 3.2**, erreicht.

b. Peaks unterschiedlicher Orbitale

Die Peaks weisen deutlich unterschiedliche kinetische Energien auf, wodurch die Informationstiefe entsprechend der „universellen Kurve“ variiert.

2. Zerstörende Tiefenanalyse

a. Schichtabtragung mittels Ionenbeschuss

Durch Ionenstrahlätzen (Sputtern) wird die Oberfläche der Probe abgetragen und anschließend untersucht. Durch ein wiederholtes Sputtern und Messen wird die Erstellung eines Tiefenprofils möglich.

b. Mechanischer Schichtabtrag außerhalb der Vakuumkammer

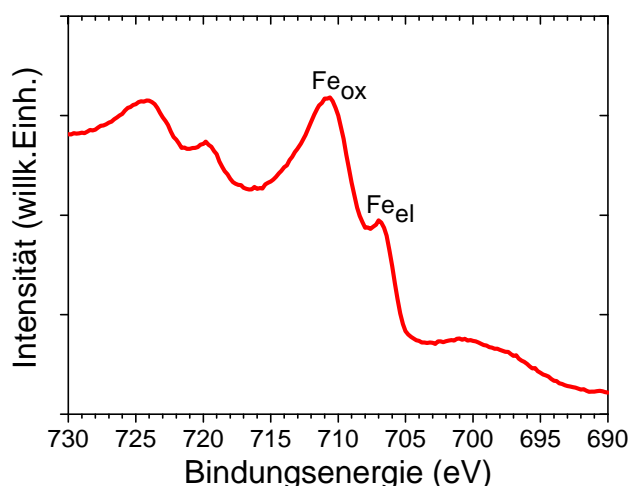
Der Oberflächenabtrag erfolgt mechanisch außerhalb der Vakuumkammer.

Die zerstörungsfreie Tiefenanalyse eignet sich im Speziellen für eine genauere Analyse von sehr dünnen Schichten (wenige nm). Durch Temperaturlagerungen bilden sich allerdings Oxidschichten aus, die deutlich dicker sind, als die maximale Informationstiefe ( $90^\circ$  zwischen Probenoberfläche und Analysator). Zur Erstellung eines Tiefenprofils, muss demnach eine Methode der zerstörenden Tiefenanalyse gewählt werden. Da jedoch Chromstähle nach einer Schichtabtragung außerhalb des UHV sofort anfangen würden mit dem Luftsauerstoff zu reagieren und somit die Messergebnisse verfälscht werden, muss auf die unter 2.a. beschriebene Methode zurückgegriffen werden. Ob die Probe im Ultrahochvakuum repassiviert oder nicht, hängt von dem im Vakuum residualen Anteil an Sauerstoff und der Reinheit des Sputtergases ab.

Um ein Tiefenprofil zu erstellen, wird im Wechsel die Probenoberfläche mittels Ionenbesputtern abgetragen und anschließend analysiert. Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Aspekte sind für die Interpretation der Messdaten zu berücksichtigen.

### 3.2.3 Messergebnisse beeinflussende Faktoren

Wird im Spektrum einer passivierten Probe (**Abbildung 3-7**) vor dem Sputtern bereits elementares Eisen gemessen, kann nicht davon ausgegangen werden, dass dieses tatsächlich direkt an der Oberfläche zu finden ist. Fischmeister *et al.* [30] beschreiben, dass aufgrund der geringen Schichtdicke Elektronen aus dem darunterliegenden Bulkmaterial detektiert werden.



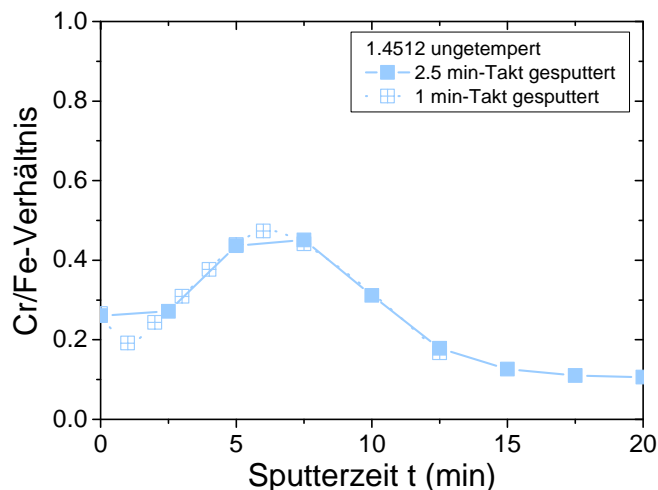
**Abbildung 3-7:** Fe2p-Peak einer passiven 1.4509 Probe vor dem Sputtern

Aufgrund dessen, dass Sauerstoff eine höhere Sputterrate im Vergleich zu Metallen aufweist, kann es durch das beschleunigte Herauslösen von Sauerstoff zur Reduktion metallischer Oxidationszustände führen [42]. So wurde z.B. an reinen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Proben ( $\text{Fe}^{3+}$ ) nach dem Sputtern nur noch zweiwertiges Eisen gemessen. Olefjord [113] wies nach, dass durch eine deutliche Reduzierung des Sputterstroms eine Abnahme der Valenz vermieden werden kann. In dieser Arbeit wird dieser Einfluss nicht quantifiziert und daher wird nur zwischen elementarem und oxidischem Eisen differenziert. Die Sputterraten von Chrom, Eisen und Nickel sind hingegen nur wenig verschieden [114, 115], sodass es im Bezug auf die metallischen Legierungselemente zu einer gleichmäßigen Abtragung kommt.

Weitere mögliche Auswirkungen des Sputterns auf den Oberflächenzustand fasst Wandelt [42] wie folgt zusammen: Durchmischung, Aufräuhung, Kraterbildung und Veränderung der Kristallstruktur. Es wird davon ausgegangen, dass eine Durchmischung in einem vernachlässigbaren Maß auftritt. Eine Aufräuhung der Oberfläche konnte nicht festgestellt werden. Im Ergebnisteil wird eine REM-Aufnahme einer Probe gezeigt (**Abbildung 4-3**, Seite 53), die 10 h gesputtert (3 kV, 3 mA) wurde. Die Probe wurde zunächst poliert, gesputtert und mittels eines Oberflächenprofilometers vermessen. Es konnte keine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit festgestellt werden. Die Kraterbildung wurde ebenfalls weitestgehend vermieden, indem die  $1\text{ cm}^2$  große Probe mit einem

Sputterstrahl von 1 cm Durchmesser bestrahlt wurde und der XPS-Messpunkt sich in der Mitte der Probe befand. Eine Veränderung der Kristallstruktur würde die Ergebnisse nicht beeinflussen, da diese nicht im Fokus der Untersuchung steht.

Ob die detektierten Informationen signifikant von der Anzahl der Sputtervorgänge beeinflusst werden, wurde mittels unterschiedlicher Sputterzeiten überprüft. Als Ergebnis werden hier die Summen der detektierten elementaren und oxidischen Chromatome und Eisenatome ins Verhältnis gesetzt (**Abbildung 3-8**).



**Abbildung 3-8: Abhängigkeit der Messergebnisse von der Sputterzeit; Cr/Fe-Verhältnis in Gew.-%**

Zu beobachten ist, dass nach etwa 15 bis 17.5 min Sputtern ein konstantes Chrom/Eisen-Verhältnis erreicht wird, sodass zunächst einmal davon ausgegangen wird, dass in diesem Bereich der Übergang zwischen Oxidschicht und Bulk erfolgt. Im ungesputterten Zustand wird ein höheres Chrom/Eisen-Verhältnis erreicht als im Bulk. Ein Maximum ist erst deutlich unterhalb der Grenzfläche Umgebung/Oxidschicht (6 min) zu finden. Auffällig ist, dass durch ein reduziertes Sputterintervall und der daraus resultierenden höheren Tiefenauflösung ein lokales Minimum nahe der Grenzfläche Umgebung/Oxidschicht zu finden ist. Sonst ist kein signifikanter Unterschied erkennbar. Anhand dieser Messung wird auch deutlich, dass die Messergebnisse in zwei unabhängigen Messreihen, die zudem mit unterschiedlichen Sputterintervallen durchgeführt wurden, eine sehr gute Reproduzierbarkeit zeigen.

Zur Abschätzung des Messfehlers wurden an einer Probenoberfläche drei Messreihen wiederholt und entsprechend dem Chrom/Eisen-Verhältnis in Gew.-% ausgewertet. Mögliche Einflussfaktoren wie variierende Messbedingungen (z.B. Druck in der Kammer) wurden somit überprüft. Diese Methodik wurde an zwei unterschiedlichen Probenoberflächen durchgeführt. Es ergab sich eine Standardabweichung für das ermittelte Chrom/Eisen-Verhältnis von 0.0034 (ungetemperte Oberfläche) und 0.0015 (getemperte

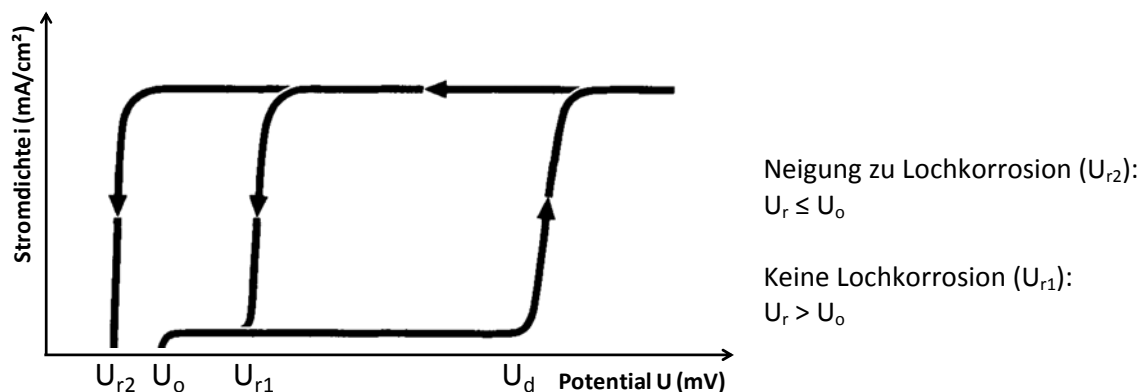


Oberfläche). Da die Messwerte sich erst in der dritten Nachkommastelle unterscheiden, werden höchstens Änderungen in der zweiten Nachkommastelle berücksichtigt. Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wurde in zwei unabhängigen Messzyklen an unterschiedlichen Proben nachgewiesen. Die Ergebnisse wurden bereits in **Abbildung 3-8** dargestellt.

Für eine weiterführende Beschreibung der Photoelektronenspektroskopie und XPS im Speziellen empfehlen sich folgende Quellen: [105, 109, 116]. Zur Identifizierung der Peaks bieten sich Handbücher wie [117] an.

### 3.3 Potentiodynamische Untersuchungen

Potentiodynamische Untersuchungen dienen zur Charakterisierung des Korrosionsverhaltens von Materialien deren Oberflächen bei Auslagerung in einem bestimmten Elektrolyt zur Lochkorrosion neigen. Hierzu wird angelehnt an die ASTM-Norm G 61 [118] eine Probe potentiodynamisch in einer Potentialschleife ausgehend vom Ruhepotential  $U_o$  anodisch polarisiert. Unter Ruhepotential wird das Mischpotential verstanden, dass sich an einer Elektrode, relativ zu einer Referenzelektrode, in einem bestimmten Elektrolyt einstellt. In diesem Zustand ist kein Strom messbar, da der anodische Strom ( $i_a$ ) und der kathodische Strom ( $i_k$ ) gleich groß sind. Der Umkehrpunkt der Schleife wird über eine maximale Stromdichte (Umkehrstromdichte) definiert. Das Ergebnis einer solchen Messung ist das Stromverhalten während der Polarisation und wird grafisch in einer sogenannten Stromdichte-Potential-Kurve (I-U-Kurve), wie in **Abbildung 3-9**, wiedergegeben. Entsprechend der Lage des Ruhepotentials relativ zum Repassivierungspotential ( $i_a = i_k$  nach der Potentialschleife) kann bestimmt werden, ob eine Probe zur Lochkorrosion neigt ( $U_r \leq U_o$ ) oder nicht ( $U_r > U_o$ ).



**Abbildung 3-9:** Potentiodynamische Stromdichte-Potential-Kurve mit Bestimmung der Lage des Repassivierungspotentials  $U_r$  relativ zum Ruhepotential  $U_o$ ; nach Kuron et al. [119]

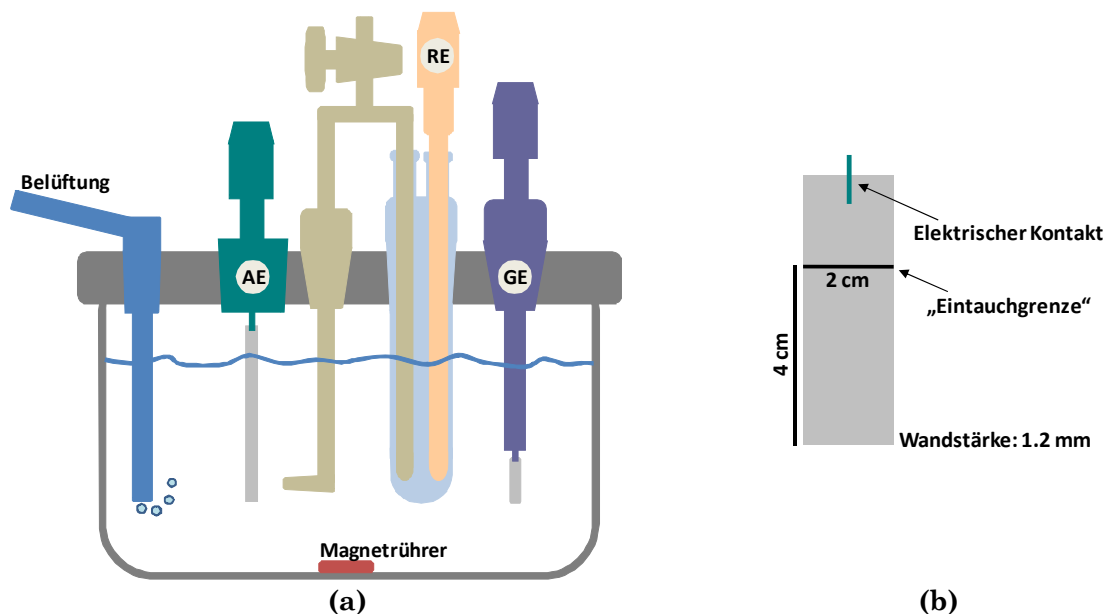
Ein weiterer charakteristischer Messpunkt ergibt sich durch den signifikanten Anstieg der Stromdichte, bevor die Umkehrstromdichte erreicht wird. Dieser Punkt wird als Lochfraßpotential oder Durchbruchpotential  $U_d$  bezeichnet.

Die Ergebnisse einer solchen Messung sind primär vergleichender Natur und nur auf Korrosionssysteme übertragbar, wenn gleichbleibende Umgebungsbedingungen herrschen. Unter Einsatzbedingungen kann es zu unterschiedlichen lokalen Elektrolytkonzentrationen oder Umgebungstemperaturen kommen, sodass solche Ergebnisse nicht zwingend transferiert werden können.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wird die Korrosion im Betriebsstillstand bei Raumtemperatur betrachtet, da unter Betriebstemperatur das Vorhandensein einer flüssigen Phase für elektrochemische Vorgänge zumindest im Innenbereich der Abgasanlage nicht angenommen werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird immer das gleiche Messprinzip verwendet, um die Änderung der Lage der verschiedenen Potentiale zu vergleichen. Bei einer Verschiebung des Durchbruchpotentials in anodische Richtung (höhere Potentiale), wird davon ausgegangen, dass eine höhere Korrosionsbeständigkeit der Oberfläche vorliegt.

### 3.3.1 Versuchsaufbau und Probenform

Für die elektrochemischen Versuche wird eine Meinsberger Messzelle verwendet, die schematisch in **Abbildung 3-10 (a)** dargestellt ist.



**Abbildung 3-10:** (a) Schematische Darstellung der verwendeten elektrochemischen Messzelle (AE: Arbeitselektrode; RE: Referenzelektrode; GE: Gegenelektrode); (b) Probenform der elektrochemischen Versuche

Es handelt sich hierbei um einen Drei-Elektroden-Aufbau, bestehend aus einer inerten Gegenelektrode (GE: Platin-Elektrode), einer Referenzelektrode (RE: Ag/AgCl-Elektrode), die sich in einem separaten Elektrolytzwischengefäß befindet und über einen Stromschlüssel ionenleitend mit der Arbeitselektrode (AE: jeweils zu prüfende Probe) verbunden ist. Zusätzlich wird über eine Gaszufuhr Umgebungsluft in die Messzelle gepumpt, womit verhindert werden soll, dass unterschiedlich alte Elektrolyte eventuell unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen aufweisen. Damit sich keine Aufkonzentration im Elektrolyt nahe der Reaktionsfläche aufbaut und dadurch die Messung verfälscht wird, durchmischt ein Magnetrührer den Elektrolyt. Dabei muss beachtet werden, dass entsprechend Gräfen *et al.* [68] auch die Strömungsgeschwindigkeit die Korrosionsbedingungen gravierend beeinflussen kann. Eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit begünstigt das Repassivierungsverhalten, indem eine Aufkonzentration des Elektrolyten im Loch durch eine „Auswaschung“ verhindert wird.

Da als Referenzelektrode eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode verwendet wird, sind alle angegebenen Potentiale um +207 mV relativ zur Standardwasserstoffelektrode verschoben [120]. Die Wahl einer geeigneten Probenform wurde in diversen Vorversuchen getestet. Hauptaugenmerk wurde dabei auf Spaltfreiheit des Probenkörpers und Reproduzierbarkeit der Messungen gelegt. Damit die Messergebnisse nicht durch einzelne tiefe Kratzer oder Schnittkanten beeinflusst werden, wurde zunächst die gesamte Oberfläche jeder Probe mit SiC-Papier 220-grit geschliffen. Später wurde darauf verzichtet, da sich herausstellte, dass es ausreicht, nur die Kanten zu schleifen, und einzelne Kratzer auf der Oberfläche die Messungen nicht wesentlich beeinflussen. Das Schleifen der Kanten bei dieser Probenform ist hingegen unabdingbar, da diese sonst aufgrund von Kanteneffekten, bevorzugt angegriffen werden. Es hat sich erwiesen, dass die geschliffenen Schnittkanten deutlich weniger korrosionsanfällig (edler) zu sein scheinen, da diese bei der anschließenden Lochauswertung keine Lochkorrosion aufweisen. Ebenso konnte kein verstärkter Angriff der sogenannten 3-Phasen-Grenze (entspricht der „Eintauchgrenze“ in **Abbildung 3-10 (b)**), ausgelöst durch unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen, beobachtet werden. Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse nach dieser Oberflächenpräparationen wurde erfolgreich überprüft.

Die verwendeten Proben werden aus 1.2 mm starken Blechen auf ein Endmaß von 6 x 2 cm<sup>2</sup>, zurechtgeschnitten, wobei die Probe im elektrochemischen Versuch nur mit 4 x 2 cm<sup>2</sup>, also einer Versuchsoberfläche von 16 cm<sup>2</sup> (Kantenfläche bleibt unberücksichtigt), eingetaucht wird (vgl. **Abbildung 3-10 (b)**). Die übrigen 2 x 2 cm<sup>2</sup> wurden zur Befestigung des elektrischen Kontaktes genutzt. Mittels Punktschweißen wurde ein Kupferdraht befestigt.

### 3.3.2 Medienauswahl

Die Auswahl des Prüfkondensats orientiert sich an den Ergebnissen der Vorversuche, die in einem Dip-and-Dry-Prüfstand<sup>6</sup> durchgeführt wurden. Verglichen wurden hier die Korrosionserscheinungen, verursacht durch zwei unterschiedliche Prüflösungen, wie sie in **Tabelle 3-7** (Lösung A und B) aufgeführt sind.

*Tabelle 3-7: Chemische Bestandteile auf ein Endvolumen von 1 l entionisiertem Wasser der projektbezogenen Prüfmedien*

Bestandteile	HNO <sub>3</sub> 65 %ig (g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96 %ig (g)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> (g)	NaOH (g)	NaCl (g)	Cl- Gehalt (ppmw)	pH
<b>Lösung A</b>			19.20	3.00	8.20	~ 5 000	3.4
<b>Lösung B</b>	4.69	2.47			1.60	~ 1 000	1.2
<b>Lösung C</b>					8.20	~ 5 000	5.9

Diese Korrosionserscheinungen wurden verglichen mit denen, die aus früheren Feldstudien der entsprechenden Materialien bekannt sind. Dabei ergab sich eine qualitative Übereinstimmung des Korrosionsangriffs mit den Proben, die in der Zitronensäurepufferlösung (Lösung A) getestet wurden. Diese Lösung enthält u.a. 5 000 ppmw Chlorid (NaCl) und hat einen pH-Wert von 3.4. Die Proben, die in Lösung B getestet wurden, wiesen hingegen einen ausgeprägteren Korrosionsangriff auf, sodass sich eine Vergleichbarkeit mit dem Korrosionsangriff im Feld als nicht sinnvoll erwies. Zur Untersuchung der Korrosionseigenschaften der Proben wird demnach Lösung A verwendet.

Um die Wirkungsweise der Elektrolytbestandteile zu definieren, wurden Testmessungen mit Lösung A (alle Bestandteile enthalten) und Lösung C (ausschließlich NaCl-Anteil enthalten) durchgeführt. Bekanntlich gehört Zitronensäure (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) zu den Oxidationsmitteln. Durch Zugabe von 19.20 g/l C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> und 3.00 g/l NaOH wird das Redoxpotential der Elektrolytlösungen, von 470 mV (Lösung C) auf 490 mV (Lösung A) verschoben. Diese Wirkung wird hier jedoch ausschließlich der Zitronensäure zugeschrieben, da NaOH lediglich aufgrund seiner pH-Pufferwirkung hinzugegeben wird. Um die Wirkung der Zitronensäure auf die Potentiale zu bestimmen, wurden Testmessungen in den beiden Lösungen durchgeführt und die I-U-Kurven entsprechend **Abbildung 3-11** ausgewertet.

<sup>6</sup> Korrosionsprüfstand mit zyklischer Korrosionsbelastung der Proben zur Simulation der Belastung in einem Schalldämpfer. [121]

1. *Nassphase*: Proben halb eingetaucht in einer temperierten Elektrolytlösung  
 2. *Heißluftphase*: Belüftung der Proben mit temperierter Luft  
 3. *Feuchtphase*: Auslagerung der Proben in einer hohen Luftfeuchtigkeit, verursacht durch verdampfende Kondensate

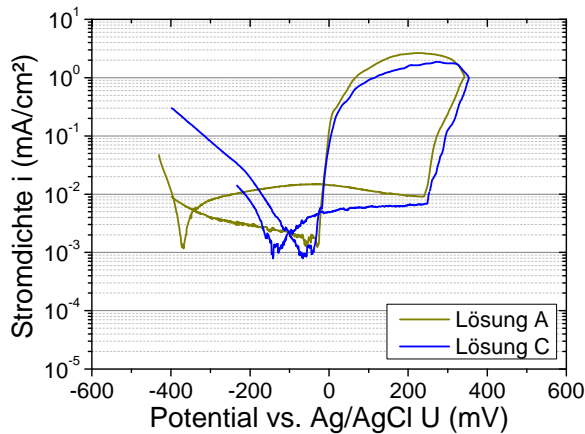


Abbildung 3-11: Vergleich der I-U-Kurven unbehandelter, ungetemperter 1.4509 Proben in Lösung A (grün) und Lösung C (blau) {geschliffen}

Gräfen *et al.* [68] wiesen für austenitische Stähle lediglich eine Beeinflussung des Ruhepotentials durch die Zugabe von Oxidationsmitteln nach. Diese Beobachtung kann hier ebenfalls gemacht werden. Das dynamische Ruhepotential wandert in Lösung A zu unedleren Potentialen. Diese Entwicklung wurde bei austenitischen Stählen entgegengesetzt beobachtet. Bei genauerer Betrachtung in **Abbildung 3-12** kann bei der Probe in Lösung A ein Anstieg im Potential über die Zeit **(a)** festgestellt werden.

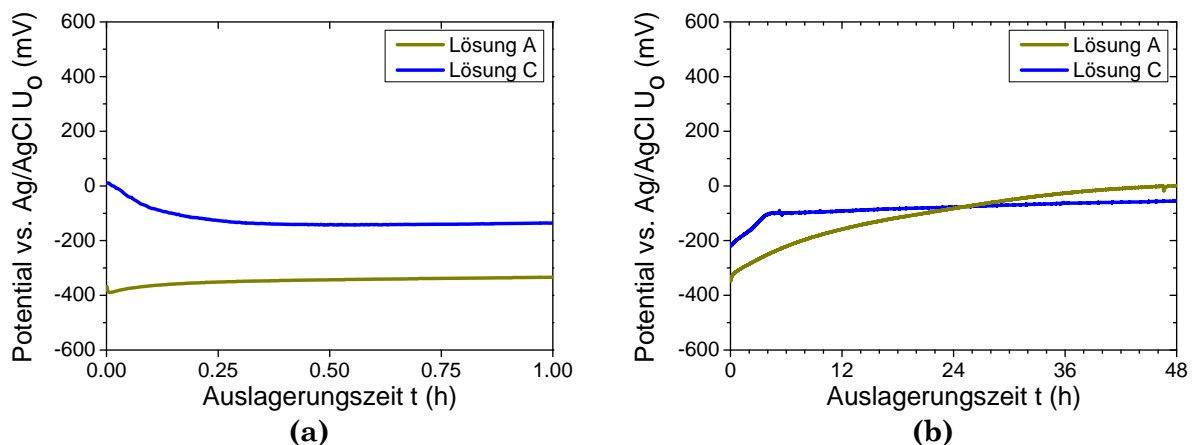


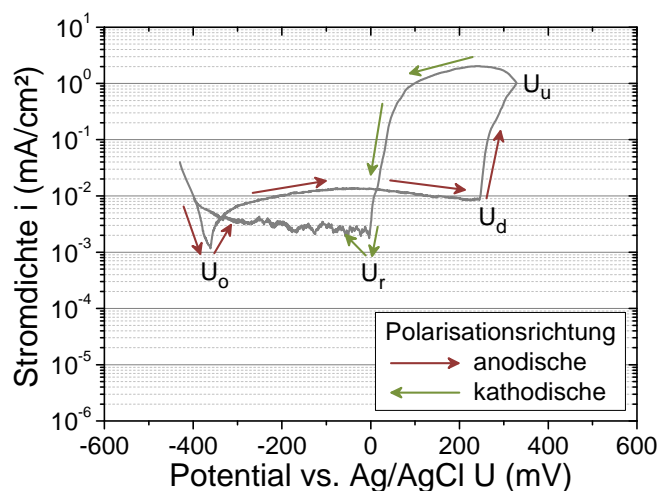
Abbildung 3-12: Vergleich der Ruhepotentiale  $U_0$  während einer Verweildauer von (a) 1 h und (b) 48 h in Lösung A (grün) und in Lösung C (blau) einer unbehandelten, ungetemperten Probe {geschliffen}

Bei den Proben in Lösung C fällt auf, dass die Messungen bei deutlich unterschiedlichen Potentialen starten, dies wird variierenden Oberflächenzuständen zugeschrieben. Wird das Ruhepotential an jeweils einer neuen Probe über einen Zeitraum von 48 h gemessen **(b)**, kann für den geschliffenen Zustand ein Anstieg bis auf ein Potential höher als das der in Lösung C ausgelagerten Probe nach etwa 25 h festgestellt werden. In der gepufferten Lösung A ändert sich das Ruhepotential deutlicher, und somit kann ein Trend zu höheren Potentialen in oxidierenden Medien schlussendlich auch hier nachgewiesen werden.

### 3.3.3 Prüf- und Auswertemethodik

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und zumindest einmal wiederholt. Vor und nach jeder Messung wird eine Stunde das Ruhepotential gemessen. Die dynamische Polarisation startet bei 100 mV unterhalb des zuvor gemessenen Ruhepotentials, sodass die Probe zunächst als Kathode fungiert. Das Potential wird mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 600 mV/h erhöht. Diese anodische Polarisation erfolgt bis zum Erreichen einer Stromdichte von 1 mA/cm<sup>2</sup>, wo dann eine Potentialumkehr stattfindet, sodass nun mit selber Geschwindigkeit in kathodische Richtung polarisiert wird. Die Messung endet bei -400 mV (1.4509, 1.4301) bzw. -500 mV (1.4512) relativ zur Ag/AgCl-Referenzelektrode. Die Endpotentiale liegen somit unterhalb der jeweiligen Ruhepotentiale  $U_o$  ungeschliffener Proben. Zur Auswertung der Messdaten können neben der Darstellung in Form von I-U-Kurven auch fünf charakteristische Potentialwerte herangezogen werden. Entsprechend **Abbildung 3-13** werden folgende Potentiale definiert:

- Ruhepotential  $U_o$  vor und  $U_o'$  nach dem Durchfahren der Polarisationschleife (in **Abbildung 3-13** ist das dynamische Ruhepotential zu Beginn der Messung gekennzeichnet dargestellt)
- Durchbruchpotential  $U_d$ , beim Erreichen des Durchbruchpotentials, charakteristisch durch einen starken Anstieg der Stromdichte, bilden sich stabile Löcher aus und neue Löcher werden gebildet
- Umkehrpotential  $U_u$ , Potential bei Erreichen der Umkehrstromdichte  $i_u$  von 1 mA/cm<sup>2</sup>
- Repassivierungspotential  $U_r$ , Anoden-Kathoden-Übergang nach der Polarisationsumkehr, unterhalb dieses Potentials passivieren entstandene Löcher



**Abbildung 3-13:** Darstellung der charakteristischen Messpunkte mit Angabe der Polarisationsrichtung und des dynamischen Ruhepotentials  $U_o$ ; die I-U-Kurve wurde an einer unbehandelten, ungetemperten 1.4509 Probe aufgenommen {geschliffen}

Die Ruhepotentiale  $U_o$  und  $U_o'$  werden in der vorliegenden Arbeit nicht aus der Polarisationskurve ermittelt, sondern sie ergeben sich aus einem Mittelwert der letzten/ersten zehn Minuten vor/nach der Polarisation.

Neben den fünf betrachteten charakteristischen Messpunkten der Polarisationskurve gibt es noch weitere Gesichtspunkte zur Beurteilung der Ergebnisse:

- Bildet sich kein Passivbereich aus, befindet sich die Probe bereits nach dem Überschreiten des dynamischen Ruhepotentials in stabiler Auflösung. Hier kann quasi nicht mehr von der klassischen Lochkorrosion gesprochen werden, da hierbei die Tendenz zur gleichförmigen Korrosion gegeben ist.
- Je höher das Repassivierungspotential, umso schneller können die Löcher „ausheilen“.
- Die Ausprägung der Hysterese ist ein Maß für die entstandene Lochkorrosion. Je ausgeprägter die Hysterese des Auflösungsstroms ist, umso höher ist die Anfälligkeit gegen Lochkorrosion [122, 123, 124].

### 3.3.4 Lochcharakterisierung

Mittels Auflichtmikroskopie wird die Größe und Form der Löcher erfasst. Dabei werden Anzahl, Tiefe und spezifische Charakteristika der Löcher bestimmt. Die Bestimmung der Anzahl erfolgt hierbei durch klassisches Abzählen der Löcher. Die Tiefe der Löcher wird abgemessen, indem der Abstand zwischen scharfgestellter Oberfläche und scharfgestelltem Lochboden bestimmt wird (Genauigkeit etwa bei  $\pm 10\%$ ). Bei der Charakteristik der Löcher wird zwischen zwei Erscheinungsformen, wie sie u.a. in der ASTM-Norm G 46 [67] beschrieben werden, entsprechend **Abbildung 3-14** unterschieden.



**Kavität**



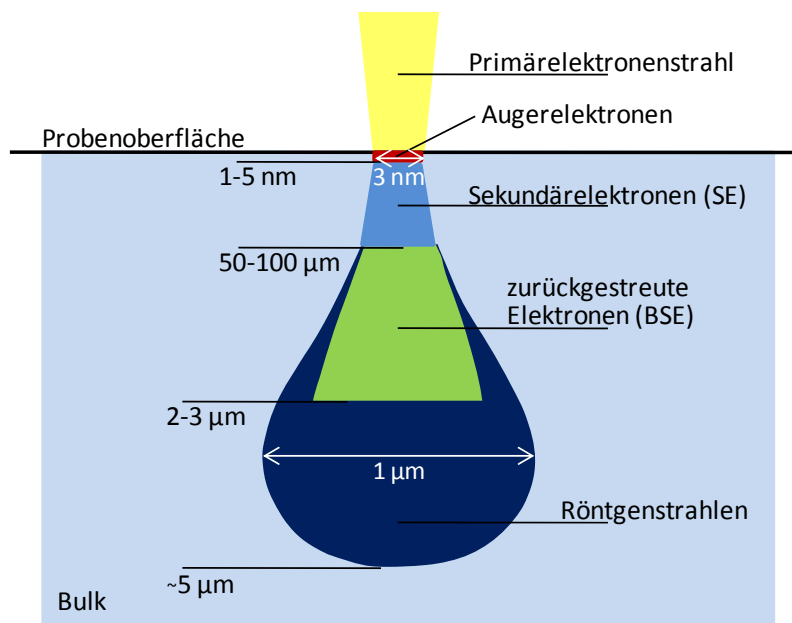
**Mulde**

*Abbildung 3-14: Ausgewählte Lochformen, nach denen in der vorliegenden Arbeit differenziert wurde; nach [67]*

### 3.4 Visuelle Charakterisierung der Oberflächen

Zur visuellen Betrachtung der Oberfläche wird ein **Rasterelektronenmikroskop** (REM, engl.: **Scanning Elektron Microscope**, SEM) verwendet. Hierbei wird die Probenoberfläche mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl (typischerweise zwischen 1 und 20 kV) im Hochvakuum (HV) punktwise abgerastert. Dieser Primärelektronenstrahl wechselwirkt mit den Elektronen der Atome in der Probe, wobei Augerelektronen, Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuelektronen (engl.: **Backscattered Electrons**, BSE) entstehen und detektiert werden können.

Der Primärelektronenstrahl erzeugt eine sogenannte „Wechselwirkungsbirne“, wie sie schematisch in **Abbildung 3-15** zu sehen ist. Die Austrittstiefen orientieren sich an der Beschleunigungsspannung und den Elementen, sodass die Angaben in der Grafik lediglich als grobe Orientierung zu verstehen sind. Mit steigender Beschleunigungsspannung nimmt die Austrittstiefe zu.



**Abbildung 3-15:** „Wechselwirkungsbirne“ des Primärelektronenstrahls mit der Oberfläche. Bei den Angaben der Austrittstiefen und Breiten handelt es sich um grobe Richtlinien, da diese Werte je nach Beschleunigungsspannung und Element stark variieren.

Die Entstehung der Augerelektronen ist in **Abschnitt 3.2** (Seite 32 ff.) nachzulesen. Nähere Informationen in Quellen: [105, 116].

Werden Elektronen durch Wechselwirkung mit dem Primärelektronenstrahl aus einer Atomschale herausgelöst, handelt es sich um sogenannte Sekundärelektronen (SE). Sie weisen eine geringe Energie von wenigen eV auf, weshalb sie nur eine geringe Reichweite aufweisen und somit aus einer geringen Tiefe (im Bereich von 100 nm) stammen und zur Darstellung der Topografie herangezogen werden. Durch unterschiedliche Anordnungen



des SE-Detektors können unterschiedliche Bilder aufgenommen werden. Der sogenannte Outlens-SE-Detektor befindet sich schräg zur Oberfläche und der Inlens-SE-Detektor senkrecht zur Oberfläche. Die Aufnahmen unterscheiden sich hinsichtlich des Einflusses der Kanteneffekte. Der Outlens-SE-Detektor wird typischerweise für topografische Aufnahmen bei geringen Vergrößerungen verwendet, während der Inlens-SE-Detektor bei hohen Vergrößerungen genutzt wird.

Bei den Rückstreuелеktronen handelt es sich um Primärelektronen, die von der Probe zurückgestreut werden und die eine Energie von einigen keV aufweisen. Sie stammen aus einer weitaus größeren Tiefe (bis zu einigen  $\mu\text{m}$ ) und dienen der Erzeugung von Massenkонтрастbildern bzw. Materialkontrastbildern, wobei schwere Elemente hell erscheinen und leichte Elemente dunkel.

### **Bestimmung der Elementzusammensetzung**

Bei der Entstehung von SE bleibt ein Loch in der Elektronenschale zurück, das durch ein Elektron einer höheren Schale wieder aufgefüllt wird, wobei Energie in Form von Röntgenstrahlung frei wird. Wird diese Röntgenstrahlung mittels energiedispersiver Röntgenstrahlen-Analyse (engl.: **E**nergy **D**ispersive **X**-Ray Analysis, EDX) detektiert, entsteht ein Spektrum über dessen Peakidentifikation die Bestandteile (Legierungselemente) der Probe identifiziert werden können. Eine Identifikation des „chemical shifts“ wie bei XPS ist hier aufgrund der geringen Energieauflösung jedoch nicht möglich.

In dieser Arbeit wurden alle REM-Aufnahmen auf Basis von Sekundärelektronen erstellt, wobei Inlens- und Outlens-SE-Detektoren verwendet wurden. Für eine weiterführende Beschreibung der Elektronenmikroskopie und REM im Speziellen empfiehlt sich Quelle [125].



## 4 ERGEBNISSE

Ziel ist es, zunächst die chemische Zusammensetzung und Korrosionsbeständigkeit unbehandelter und chemisch behandelter Oberflächen zu bestimmen sowie den Temperatureinfluss zu charakterisieren. Hierfür wurden makroskopische Daten aufgenommen sowie REM-, XPS- und elektrochemische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in folgende Kapitel unterteilt: *Makro- und mikroskopische Charakterisierung*, *Chemische Zusammensetzung der Oberflächen*, *Elektrochemische Stabilität der Oberflächen* und *Lochcharakterisierung*.

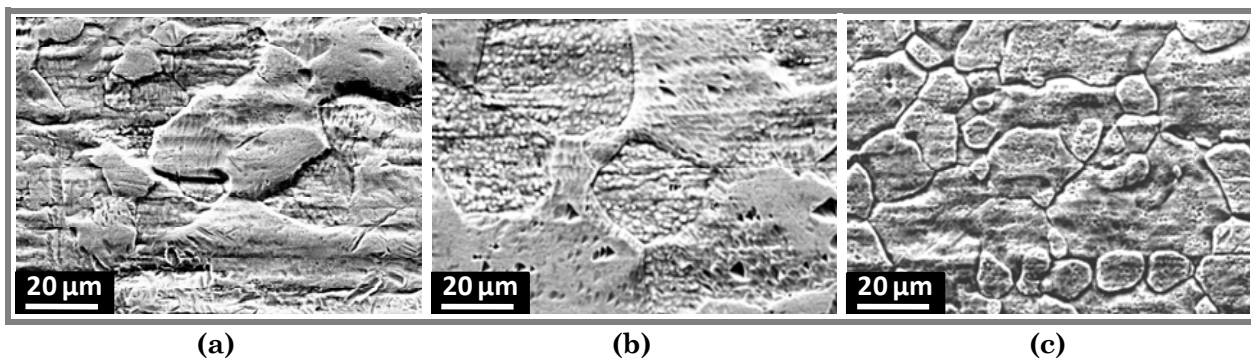
Vereinzelte Ergebnisse wurden bereits in [126, 127] veröffentlicht. Diese Daten werden entsprechend gekennzeichnet.

### 4.1 Makro- und mikroskopische Charakterisierung

Besonders bei den Temperaturlagerungen ist es möglich, einige Veränderungen mit bloßem Auge, also makroskopisch, zu beobachten. Im Folgenden werden einige dieser Beobachtungen zusammengefasst dargestellt. Durch REM-Untersuchungen wurde die Topografie (Outlens- und Inlens-SE-Detektoren) charakterisiert. Außerdem werden mittels EDX einige Zusammenhänge näher bestimmt.

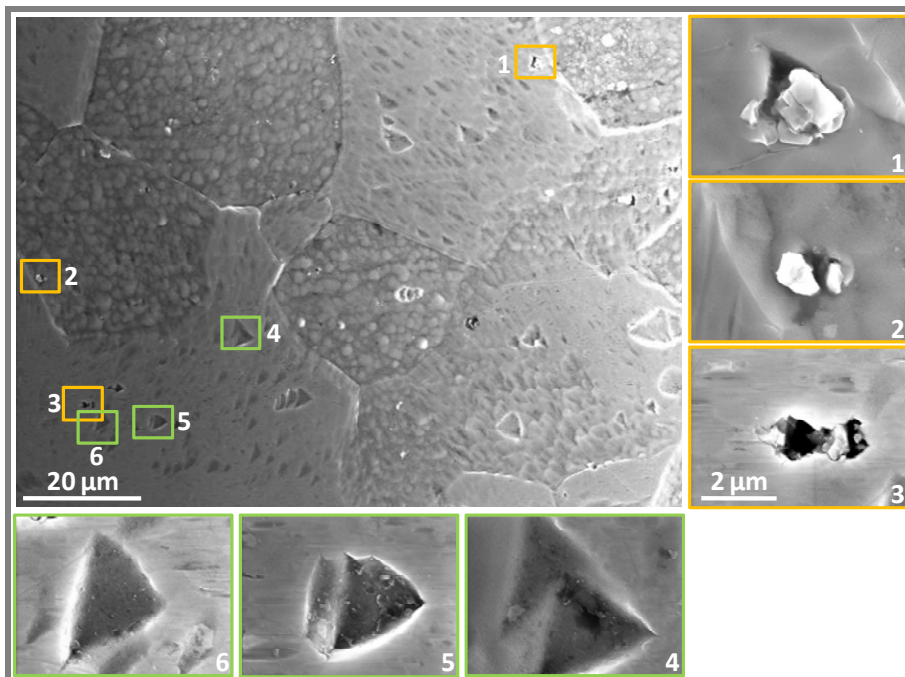
### 4.1.1 Unbehandelte Oberflächen

Zunächst wurden die Oberflächen der drei Werkstoffe im Lieferzustand (Oberflächenbeschaffenheit 2D) mit dem Outlens-Detektor aufgenommen. Die entsprechenden Bilder sind in **Abbildung 4-1** zu finden. Messungen mit einem Oberflächenprofilometer ergeben für die ungeschliffenen Oberflächen Rauigkeiten von etwa  $R_z = 2.5 \mu\text{m}$ .



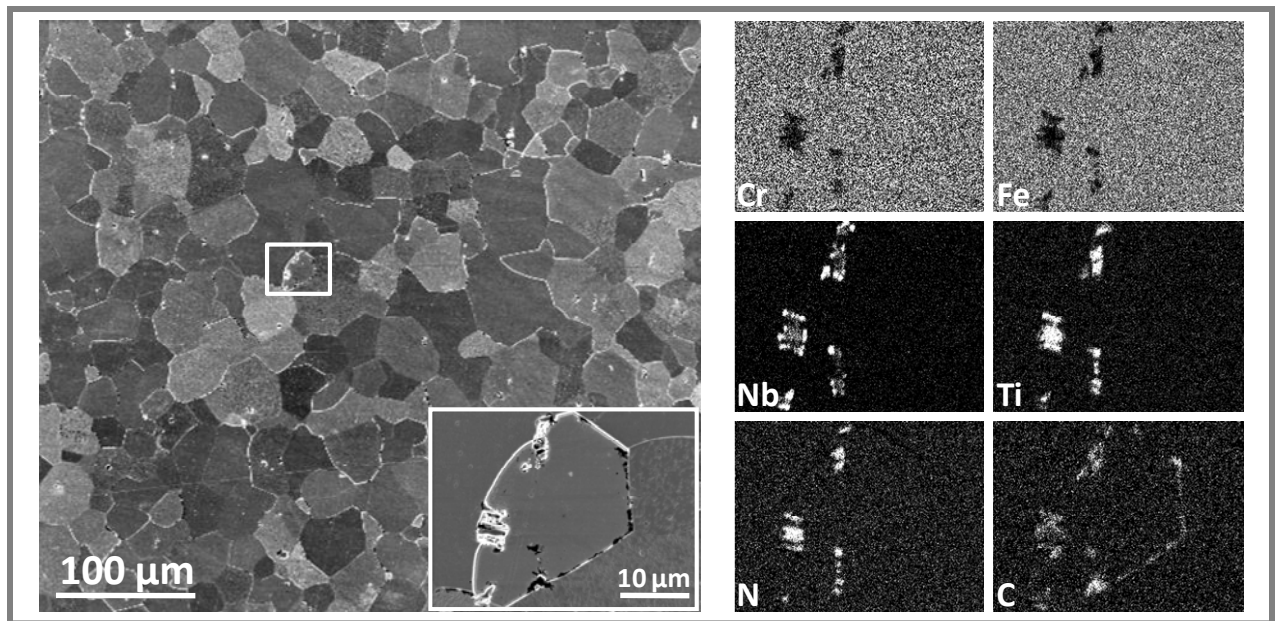
**Abbildung 4-1:** REM-Aufnahmen (20 kV, Outlens-SE-Detektor) der 2D-Oberflächen, (a) 1.4512, (b) 1.4509 und (c) 1.4301

Die Probenoberflächen werden bei der Herstellung der Bleche u.a. gebeizt, weshalb in den REM-Aufnahmen die unterschiedlich orientierten Körner gut zu erkennen sind. In **Abbildung 4-1 (b)** sind stellenweise Ätzgrübchen (siehe Detailaufnahme 4 - 6 in **Abbildung 4-2**) zu finden. Diese je nach Kornorientierung entstehenden lokalen Angriffe [82] treten typischerweise beim Ätzen auf. Außerdem sind in der Oberfläche des 1.4509 Nb/Ti-reiche Ausscheidungen zu finden (siehe Detailaufnahme 1 - 3 in **Abbildung 4-2**), deren elementare Zusammensetzung mittels EDX-Analyse nachstehend geklärt wird.



**Abbildung 4-2:** REM-Aufnahmen (20 kV, Inlens-SE-Detektor) der 1.4509 2D-Oberflächen; die Übersichtsaufnahme zeigt den gleichen Ausschnitt wie in **Abbildung 4-1 (b)** sowie weitere Detailaufnahmen von Ätzgrübchen und Ausscheidungen

In **Abbildung 4-3** ist die REM-Aufnahme einer mit Argon-Ionen gesputterten Probe und das EDX-Mapping eines Bildausschnitts zu sehen. Bei den Ausscheidungen handelt es sich entsprechend der EDX-Auswertung um Nb/Ti-Karbonitride.



**Abbildung 4-3:** REM-Aufnahme (10 kV, Inlens-SE-Detektor) mit dem Mapping einer Detailaufnahme einer ungetemperten 1.4509 Probe

Bei den Mappings der Nb/Ti-Karbonitride fällt auf, dass Niob und Titan nicht homogen verteilt sind sondern Niob verstärkt am Rand und Titan im Kern zu finden sind. Der Durchmesser an der Oberfläche gemessener Nb/Ti-Karbonitride variiert zwischen 1 - 2,5 µm.

### Wirkung der Auslagerungstemperatur

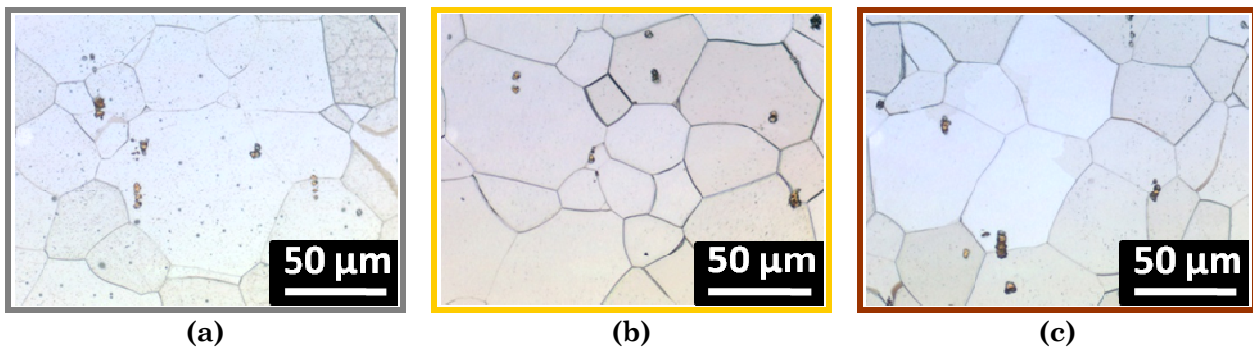
Nach einer Temperaturlagerung für 10 h bei Temperaturen bis 800 °C weisen die Oberflächen Anlauffarben entsprechend **Tabelle 4-1** auf.

**Tabelle 4-1:** Anlauffarben unterschiedlicher Auslagerungstemperaturen 10 h getemperter 1.4509 Proben {ungeschliffen}

Auslagerungs- temperatur (°C)	25	200	300	400	500	600	700	800
1.4509								

Bereits bei 200 °C ist im Vergleich zur ungetemperten Probe ein leicht gelblicher Schimmer zu erkennen. Diese Verfärbung nimmt bis 600 °C immer mehr an Rot-Anteil zu. Auffällig ist, dass ab einer Auslagerungstemperatur von 700 °C die Oberfläche matt wird, während sie vorher noch metallisch glänzt.

Wie zu erwarten, zeigen Gefügeuntersuchung an geätzten Schliffen, dass die Korngrößenverteilung von der Temperatureinwirkung unbeeinflusst bleibt (**Abbildung 4-4**).

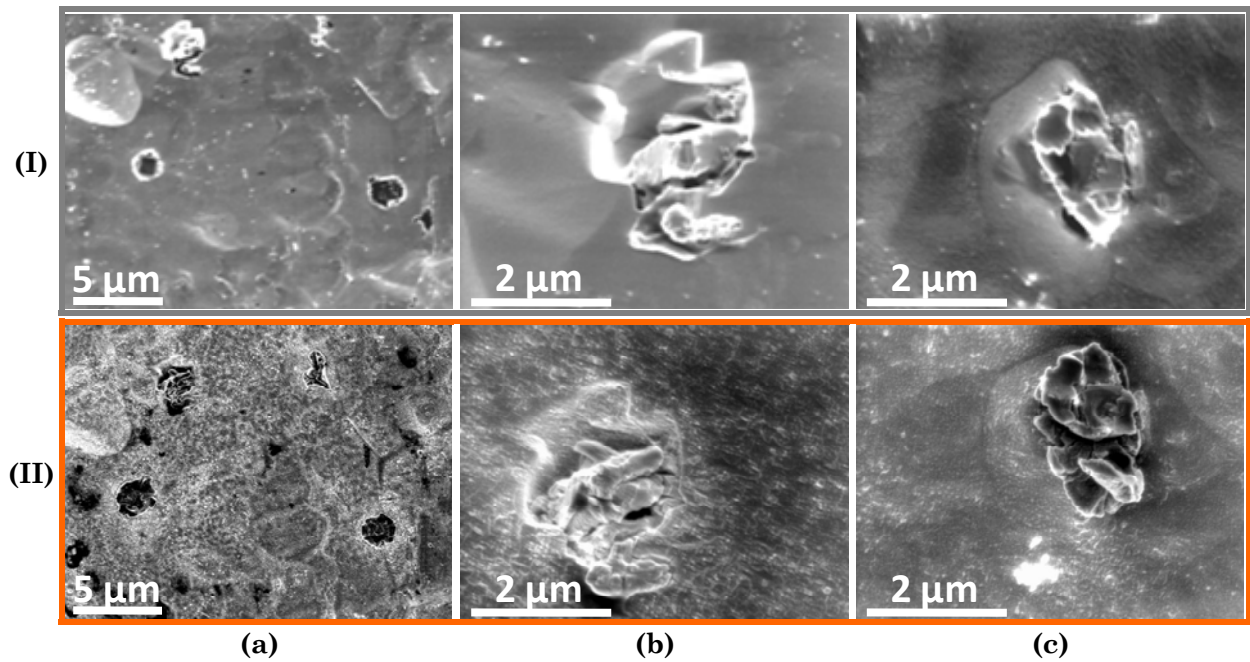


**Abbildung 4-4:** Auflichtmikroskopische Aufnahmen geätzter Schliffe des 1.4509 (a) ungetempert, (b) 10 h bei 200 °C getempert, (c) 10 h bei 500 °C getempert

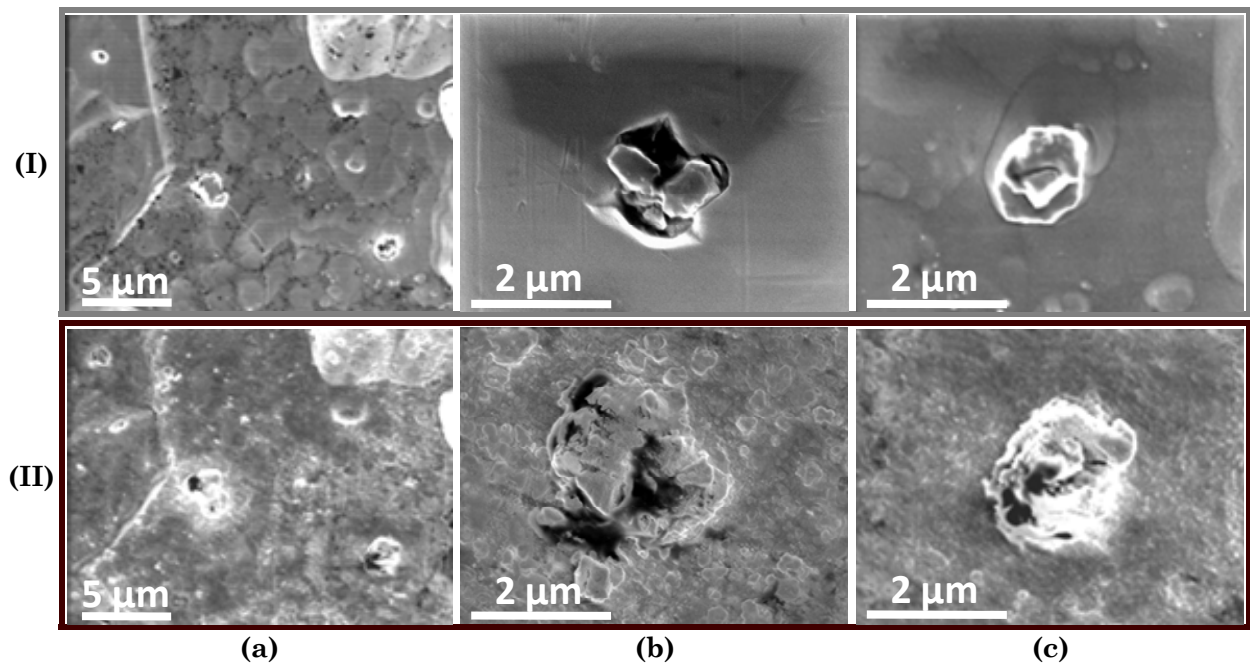
Die erste Vermutung nach der EDX-Auswertung der Ausscheidung, dass es sich um Karbonitride handelt, kann hier bestätigt werden, da Titan-Stickstoff-Verbindungen bekannterweise im Auflichtmikroskop golden glänzen.

Welchen Einfluss die Auslagerungstemperatur auf die Erscheinung der Oberfläche hat, wurde anhand von REM-Untersuchungen dokumentiert. Es wurden die gleichen Bereiche vor und nach 10 h Tempern bei 400 °C bzw. 600 °C aufgenommen. Die Ergebnisse sind vergleichend in **Abbildung 4-5** (400 °C) und **Abbildung 4-6** (600 °C) gegenübergestellt. Dabei ist in (a) eine Übersichtsaufnahme der Oberfläche und in (b) und (c) jeweils eine Detailaufnahme zu sehen.





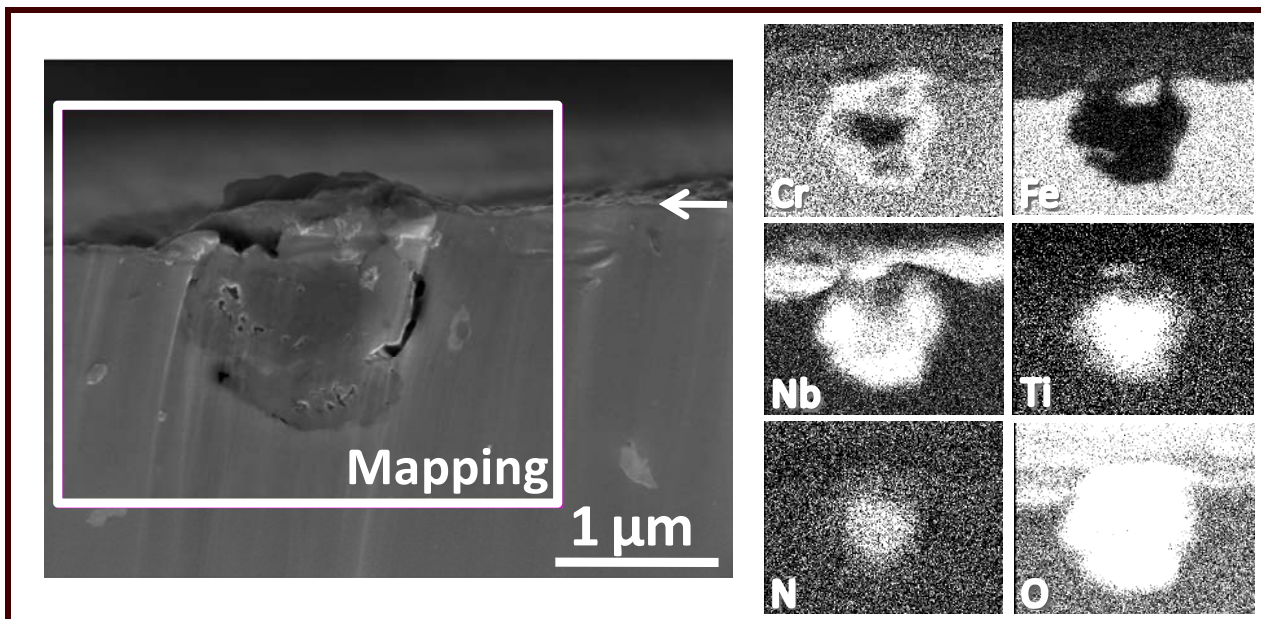
**Abbildung 4-5:** REM-Aufnahmen (2 kV, Inlens-SE-Detektor) des jeweils gleichen Bereichs vor (I) und nach (II) dem Auslagern bei 400 °C für 10 h; (a) Übersichtsaufnahme; (b) und (c) Detailaufnahmen



**Abbildung 4-6:** REM-Aufnahmen (2 kV, Inlens-SE-Detektor) des jeweils gleichen Bereichs vor (I) und nach (II) dem Auslagern bei 600 °C für 10 h; (a) Übersichtsaufnahme; (b) und (c) Detailaufnahmen

Eine geringere Beschleunigungsspannung von 2 kV musste gewählt werden, um die Details der Veränderungen der Oberfläche erkennen zu können. Die gesamte Oberflächenschicht oxidiert derart, dass die Rauigkeit deutlich zunimmt. Die Karbonitride verändern ihre Form und scheinen aufzuplatzen, sodass sie im Vergleich mit den Aufnahmen vorm Tempern größer geworden sind.

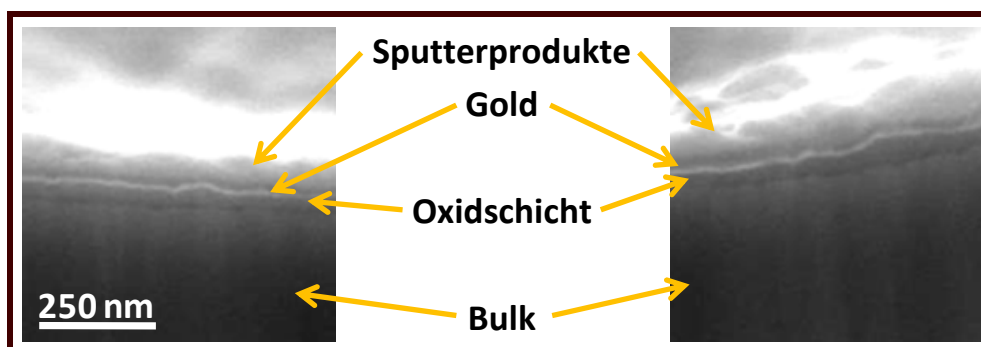
Bei einer Probe, die für 300 h bei 600 °C ausgelagert wurde, konnte eine Querschnittsaufnahme eines Karbonitrids aufgenommen werden (**Abbildung 4-7**).



**Abbildung 4-7:** REM-Aufnahme (10 kV, Inlens-SE-Detektor) mit dem dazugehörigen Mapping des Querschnitts einer 1.4509 Probe, die 300 h bei 600 °C ausgelagert wurde; die ausgebildete Oxidschicht wird durch einen Pfeil gekennzeichnet {ungeschliffen}

Ein entsprechendes Mapping ergab, dass im Bereich des Karbonitrids kein erhöhtes Kohlenstoffsignal nachweisbar war (hier weggelassen), dafür konnte aber ein deutliches Sauerstoffsignale aufgenommen werden. Die Ausscheidungen scheinen durchzuoxidieren. Demnach verändert sich die Zusammensetzung des Karbonitrids durch eine Temperaturauslagerung.

In der Aufnahme in **Abbildung 4-7** ist die Oxidschicht zu erkennen (siehe Pfeil). Demnach ist eine Oxidschichtdickenmessung mittels REM bei Proben mit ausreichend hoher Temperaturbehandlung möglich. Für einen späteren Vergleich wurde daher ein weiterer Querschnitt an einer für 10 h bei 600 °C ausgelagerten Probe hergestellt (**Abbildung 4-8**).



**Abbildung 4-8:** REM-Aufnahme (10 kV, Inlens-SE-Detektor) einer für 10 h bei 600 °C ausgelagerten 1.4509 Probe im Querschnitt {ungeschliffen}


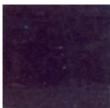



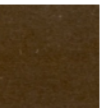


Die Querschnittsproben wurden zunächst mit Gold besputtert, um einen definierten Abschluss der Oxidschicht zur Umgebung im REM erkennen zu können. Dass es sich tatsächlich bei der gekennzeichneten „Linie“ oberhalb der Oxidschicht um Gold handelt, konnte in einem Mapping nachgewiesen werden. Auf der Probe befinden sich Sputterprodukte, die sich während der Probenherstellung (Ionensputtern) dort abgelagert haben. Bei einer Vermessung der Oxidschicht ergaben sich Werte von 45 - 65 nm.

### Wirkung der Auslagerungszeit

Einer näheren Untersuchung (XPS und Elektrochemie) wurden 400 °C getemperte Proben unterzogen, die u.a. 1 h, 3 h und 10 h ausgelagert wurden. Leider ist der Unterschied, der Intensivität der Oberflächenverfärbung nur in geringen Nuancen zu erkennen, die bei der abbildenden Dokumentation verloren gehen. In **Tabelle 4-2** sind als Beispiel Proben dargestellt, die bei 600 °C für 10 h, 100 h und 300 h ausgelagert wurden. Ebenfalls wird dargestellt, welchen Unterschied eine einfache bzw. mehrfache Auslagerung (400 °C ausgelagerte Proben 1 x 10 h und 10 x 1 h) ausmacht.

**Tabelle 4-2: Anlauffarben unterschiedlicher Auslagerungszeiten {ungeschliffen}**

Auslagerungs- temperatur (°C)	600			400		
Auslagerungs- dauer	10 h	100 h	300 h	10 h	10 x 1 h (Vorderseite)	10 x 1 h (Rückseite)
1.4509						

Mit zunehmender Auslagerungszeit nimmt der Blauanteil der Schichten bei den 600 °C getemperten Proben zu. Außerdem wird die Oberfläche nach 300 h matt und erscheint optisch ähnlich wie die für 10 h bei 700 °C ausgelagerte Probe (vgl. **Tabelle 4-1**).

Im Lieferzustand der Bleche fällt auf, dass eine Seite matter ist als die andere. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird diese mattere Seite als Rückseite bezeichnet. Beim Tempern hat sich gezeigt, dass die Seiten beim einmaligen Auslagern keine Unterschiede aufweisen. Beim zyklischen Auslagern (10 x 1 h bei 400 °C) unterscheidet sich die Rückseite reproduzierbar vom Erscheinungsbild der Vorderseite, indem der Blauanteil auf der Vorderseite deutlich zunimmt. Bei den XPS-Messungen wurden ausschließlich die Vorderseiten betrachtet. In der elektrochemischen Messzelle wurde immer darauf geachtet, dass die Vorderseite der Probe der Kapillare zugewandt wurde.

### Legierungseinfluss

Die Anlauffarben der Werkstoffe 1.4512, 1.4509 und 1.4301 wurden anhand der geschliffenen Proben dokumentiert. Während die bei 200 °C getemperten Proben noch einen gelblichen Glanz annehmen, nimmt der Rotanteil mit steigender Auslagerungstemperatur zu. Ein Vergleich der Anlauffarben ist in **Tabelle 4-3** entsprechend der unterschiedlichen Werkstoffe dargestellt.

**Tabelle 4-3: Anlauffarben unterschiedlicher Auslagerungstemperaturen 10 h ausgelagerter Proben {geschliffen}**

Auslagerungs- temperatur (°C)	25	200	300	400	500
1.4512					
1.4509					
1.4301					

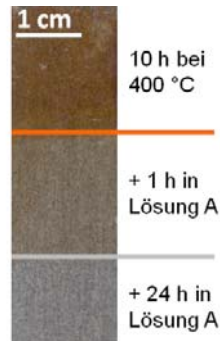
Bei einem Vergleich der Werkstoffe untereinander erscheint die Verfärbung des Werkstoffs 1.4512 bei den jeweiligen Temperaturen stets dunkler als die der Qualität 1.4509. Entsprechend der Ausführungen im **Abschnitt 2.1.2** (Seite 13) wird davon ausgegangen, dass diese Unterschiede auf eine Variation in den Oxidschichtdicken hinweisen. Demnach hieße es, dass die Schichtdicke mit zunehmender Auslagerungstemperatur zunimmt. Diesbezüglich werden vergleichende Untersuchungen unterschiedlicher Güten mittels XPS an ungetemperten und bei 400 °C getemperten Proben durchgeführt.

### 4.1.2 Protect®-behandelte Oberflächen

Bei den Protect®-behandelten Proben konnte zwischen der Oberfläche im Lieferzustand und der behandelten Oberfläche kein visueller Unterschied beobachtet werden. Ebenso zeigen sie identisches Verhalten auf die Temperatureinwirkung wie die unbehandelten Proben.

### 4.1.3 Zitronensäurebehandelte Oberflächen

Bereiche einer bei 400 °C für 10 h ausgelagerte Probe wurden anschließend unterschiedlich lang in der zitronensäurehaltigen Lösung A ausgelagert.



**Abbildung 4-9:** 400 °C getemperte 1.4509 Probe, teilweise in Lösung A ausgelagert

In **Abbildung 4-9** sind deutlich drei Bereiche erkennbar. Im oberen Bereich ist die temperaturlausgelagerte Oberfläche zu sehen. Der mittlere Bereich wurde 1 h und der untere Bereich 24 h in der Lösung A ausgelagert. Die Lösung wurde dabei wie bei einer elektrochemischen Messung mit Hilfe eines Magnetrührers bei Raumtemperatur durchmischt.

Bereits nach 1 h Auslagerung ist eine deutliche Änderung der Anlauffarbe zu bemerken, bis nach 24 h keine Verfärbung mehr zu erkennen ist und die Oberfläche wieder in einem „metallischen“ Glanz erscheint. Diese Oberflächenbeeinflussung ist zwar mit bloßem Auge erkennbar, aber ein Übergang dieser unterschiedlichen Bereiche ist mittels Profilometer nicht messbar.

Im REM konnte auch hier, wie bei den Protect®-behandelten Proben, beim Vergleich von Vorher- und Nachher-Aufnahmen kein Unterschied durch die Oberflächenbehandlung festgestellt werden.

Welchen Einfluss die Beobachtungen dieses Abschnitts auf die Schichtzusammensetzung sowie die Korrosionsbeständigkeit haben, gilt es nachfolgend zu klären. Mittels der Erklärungen aus der Literatur [57, 58] können die unterschiedlichen Anlauffarben mit einer zunehmenden Schichtdicke gedeutet werden.

## 4.2 Chemische Zusammensetzung der Oberflächen

Durch XPS-Untersuchungen ist es möglich, die Elemente und ihre Oxidationszustände an der Probenoberfläche zu ermitteln. Um Tiefeninformationen, die über die methodenbedingte Informationstiefe hinausgehen, zu erhalten, wird die Probe abwechselnd abgetragen (Sputtern mittels Ionenbeschuss) und gemessen.

Aus dem vorangegangenen Abschnitt geht hervor, dass der wesentliche Einfluss der Auslagerungstemperatur sich in Form von einem Oxidschichtwachstum (Änderung der Anlauffarbe) äußert. Ob mit einer Schichtdickenzunahme eine Änderung der Schichtzusammensetzung einhergeht, ist Inhalt der nachstehenden Untersuchungen. Bei der Charakterisierung der Schichtzusammensetzung wird ein Hauptaugenmerk auf das Chrom/Eisen-Verhältnis gelegt.

### Quantitative Auswertung

Die quantitative Auswertung erfolgt durch die Anpassung der Spektren mit symmetrischen<sup>7</sup> und im Falle von elementaren Metallen mit asymmetrischen<sup>8</sup> Peakfunktionen. Die Bindungsenergien  $E_{Bin}$  der detektierten Elemente sind entsprechend ihrer Oxidationszustände in **Tabelle 4-4** aufgeführt. Außerdem sind Intervalle der Werte angegeben, die in anverwandter Literatur zu finden sind.

**Tabelle 4-4: Bindungsenergien ( $E_{Bin}$ ) unterschiedlicher chemischer Zustände**

Oxidationszustand	XPS-Linie	$E_{Bin} \pm 0.2$ (eV) (gemessen)	$E_{Bin}$ (eV) (Intervall der Literaturwerte)	Quellen
Ni <sup>0</sup>	2 <sub>p3/2</sub>	852.8	852.3 – 853.0	[117,128-131]
Ni <sup>0</sup>	2 <sub>p3/2</sub> Satellit	859.2	859.2	[128]
Fe <sup>0</sup>	2 <sub>p3/2</sub>	706.6	706.3 – 707.1	[27,46,47,110,117,128-136]
Fe <sup>2+</sup>	2 <sub>p3/2</sub>	709.5	709.0 – 710.8	[27,46,47,128,129, 133,134,136-139]
Fe <sup>3+</sup>	2 <sub>p3/2</sub>	711.2	710.4 – 711.6	[27, 46, 47, 110, 117,128, 131,132,134,137-141]
Fe <sup>2+</sup>	2 <sub>p3/2</sub> Satellit	715	714.5	[133]
Fe <sup>3+</sup>	2 <sub>p3/2</sub> Satellit	719.2	718.8 – 719.2	[47, 110, 139]
Mn <sup>3+</sup>	2 <sub>p3/2</sub>	640.9	642.2	[117]

<sup>7</sup> Symmetrische Linienfunktion: Produkt mit Gauss- und Lorentz-Anteil (Casa: GL)

<sup>8</sup> Asymmetrische Linienfunktion: Lorentz asymmetrisch mit einem gedämpften Ausläufer (Casa: LF)

**Tabelle 4-4** (weitergeführt)

Oxidations- zustand	XPS-Linie	$E_{\text{Bin}} \pm 0.2$ (eV) (gemessen)	$E_{\text{Bin}}$ (eV) (Intervall der Literaturwerte)	Quellen
Cr <sup>0</sup>	2p <sub>3/2</sub>	574	573.6 – 574.5	[27, 46, 47, 117, 128-131]
Cr <sup>3+</sup>	2p <sub>3/2</sub>	576.6	575.8 – 577.0	[27, 46, 47, 117, 128-131]
O <sup>2-</sup>	1s	530.0	529.9 – 530.3	[17, 46, 47, 129, 133]
C	1s	284	284.6 – 288.7	[46, 129, 133, 142]

Die XPS-Messergebnisse werden hinsichtlich der Elementverteilung gegenüber der Sputterzeit dargestellt. Um diese Ergebnisse mit der Zusammensetzung des Bulkmaterials, also der Stahlzusammensetzung im Inneren der Probe, vergleichen zu können, ist in **Tabelle 4-5** das Cr<sub>el</sub>/Fe<sub>el</sub>-Verhältnis der untersuchten Stähle dargestellt. Es wurden die Legierungselemente berücksichtigt, die prozentual so hoch vertreten sind, dass sie mittels XPS detektiert werden können und somit im XPS-Spektrum durch Peaks vertreten sind. Die Nachweisgrenze ist abhängig von den jeweiligen Elementen und liegt im Atomprozent-Bereich [143], für eine monochromatisierte Röntgenquelle zwischen 0.02 - 2 At.-% [144].

**Tabelle 4-5: Legierungszusammensetzung in Gew.-% [94], At.-% und die daraus errechneten Cr/Fe-Verhältnisse sowie die Angabe des Cr/Fe-Verhältnisses ermittelt auf Basis von EDX-Daten**

Werkstoff- bezeichnung	(Gew.-%)					(At.-%) <sup>9</sup>			
	Cr	Mn	Ni	Cr/Fe (errechnet)	Cr/Fe (EDX)	Cr	Mn	Ni	Cr/Fe (errechnet)
1.4512	10.5 – 12.5	< 1.00		0.12 – 0.14	0.14	11.2 – 13.3	< 1.00		0.13 – 0.15
1.4509	17.5 – 18.5			0.21 – 0.23	0.23	18.6 – 19.6			0.23 – 0.24
1.4301	17.5 – 19.5		8.0 – 10.5	0.23 – 0.28	0.28	18.6 – 20.7		7.6 – 9.9	0.25 – 0.30

Mittels EDX wurde die Elementzusammensetzung aller Stähle überprüft. Je Werkstoff wurden vier Spektren aufgenommen. Dabei ergaben sich im Mittel Cr/Fe-Verhältnisse nahe dem oberen Grenzwert des Toleranzbereichs der Legierungen.

<sup>9</sup> Die Umrechnung findet über die Atommasse der jeweiligen Elemente statt. Entsprechend IUPAC [145] wurden folgende Atommassen verwendet: Cr = 51.996 u, Fe = 55.845 u, Mn = 54.938 u und Ni = 58.693 u

### Schichtdickenberechnung

In der Literatur gibt es für Passivschichten unterschiedlichste Schichtdickenangaben. Bei den untersuchten Schichten handelt es sich i.d.R. um in speziell definierten Elektrolyten unter Potentialbeeinflussung erzeugte Schichten.

Wird im ungesputterten Zustand elementares Metall gemessen, darf nach Fischmeister *et al.* [30] nicht angenommen werden, dass dieses tatsächlich in der Oxidschicht zu finden ist, sondern muss davon ausgegangen werden, dass die Schicht so dünn ist, dass die detektierten Elektronen aus dem darunterliegenden Bulk stammen. Indem die Intensitäten des elementaren und oxidischen Peaks ins Verhältnis gesetzt werden, kann auf die Schichtdicke  $d$  rückgeschlossen werden. Zur Schichtdickenbestimmung wird daher häufig eine von Seah [146] beschriebene Formel entsprechend **Gleichung 4.1**<sup>10</sup> verwendet:

$$d = \ln \left[ \left( \frac{I_{ox}}{I_{el}} \cdot \frac{n_{el}\lambda_{el}}{n_{ox}\lambda_{ox}} \right) + 1 \right] \cdot \lambda_{ox} \cdot \sin \theta \quad (4.1)$$

$d$	Dicke der Oxidschicht in nm
$I_{ox}, I_{el}$	gemessene Intensität des Oxids bzw. elementaren Metalls
$n_{ox}, n_{el}$	Atomdichte des Elementes im Oxid <sup>11</sup> bzw. im elementaren Metall; $n = \frac{\rho}{M}$ Werte nach [147]
$\lambda_{ox}, \lambda_{el}$	nach $\lambda_i = B_i \sqrt{E_{kin}}$ <span style="float: right;">(3.4)</span>
$B_i$	empirische Konstante nach [112], siehe auch <b>Abschnitt A.2</b>
$\theta$	Winkel zwischen Oberfläche und Analysator, $\theta = 82^\circ$

Da sowohl die Oxidschicht als auch das darunterliegende Bulkmaterial aus hauptsächlich zwei unterschiedlichen Elementen (Chrom, Eisen) bestehen, wird die Formel durch entsprechende Gewichtungsfaktoren (**Gleichung 4.2**) erweitert. Eine Beispielrechnung ist im Anhang **Abschnitt A.2** zu finden.

$$d = \ln \left[ \left( \frac{I_{Fe_{ox}} + I_{Cr_{ox}}}{I_{Fe_{el}} + I_{Cr_{el}}} \cdot \frac{(n_{Fe_{el}}\lambda_{Fe_{el}})a + (n_{Cr_{el}}\lambda_{Cr_{el}})b}{(n_{Fe_{ox}}\lambda_{Fe_{ox}})y + (n_{Cr_{ox}}\lambda_{Cr_{ox}})z} \right) + 1 \right] \cdot \left( \frac{\lambda_{Fe_{ox}} + \lambda_{Cr_{ox}}}{2} \right) \cdot \sin \theta \quad (4.2)$$

$a, b$	Anteil des jeweiligen Elementes im Bulk
$y, z$	Anteil des jeweiligen Elementes im Oxid

<sup>10</sup> Die verwendeten Werte sind in **Abschnitt A.2** zu finden.

<sup>11</sup> Näherungsweise wird davon ausgegangen, dass die Oxidschicht aus  $Fe_2O_3$  besteht. Daher muss die Atomdichte mit dem Faktor 2 multipliziert werden, da Eisen zweimal in dieser Verbindung vorkommt.

Für die untersuchten Werkstoffe ergibt sich entsprechend der obigen Berechnung folgende Reihenfolge für die Oxidschichtdicke:  $1.4301 < 1.4509 < 1.4512$  (einzelne Werte aufgeführt in **Tabelle 4-6**). Demzufolge nimmt die Schichtdicke mit zunehmendem Chromgehalt ab.

Bei den getemperten Proben wurde im ungesputterten Zustand weder Eisen noch Chrom elementar gemessen, sodass bei diesen Messungen die Schichtdicke nicht über die Gleichungen ermittelt werden kann. Auf Basis der Schichtdickenberechnung der ungetemperten Proben werden die Sputterraten der Oxidschichten wie in **Gleichung 4.3** abgeschätzt. Die errechnete Schichtdicke dividiert durch die Sputterzeit, ab der kein Oxid mehr messbar ist, wird als Sputterrate definiert.

$$\text{Sputterrate} = \frac{\text{Schichtdicke } d}{\text{Sputterzeit kein Oxid messbar}} \left( \frac{\text{nm}}{\text{min}} \right) \quad (4.3)$$

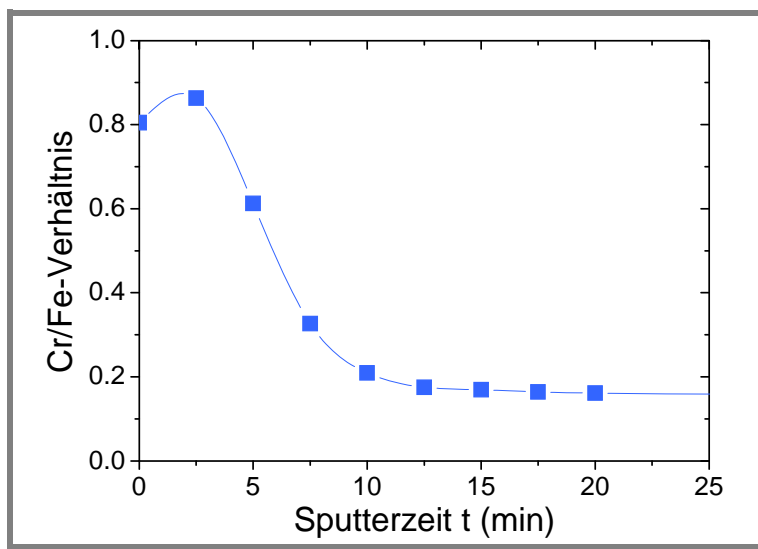
Entsprechend dieser Auswertemethodik ergibt sich für alle Werkstoffe eine Sputterrate von 0.4 nm/min. Die Werte der ermittelten Schichtdicken auf deren Basis die Berechnungen stattfanden, werden in **Tabelle 4-6** dargestellt. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass bei dieser Berechnung die restlichen Legierungselemente aufgrund ihrer geringen Konzentration nicht berücksichtigt werden. Demnach ist die angegebene Sputterrate als erste Näherung zu betrachten und die Ergebnisse werden im Weiteren als Funktion der Sputterzeit angegeben.

**Tabelle 4-6: Ermittelte Schichtdicke und Sputterrate der verwendeten Werkstoffe**

Werkstoff- bezeichnung	Schichtdicke d (nm)	Sputterrate (nm/min)
1.4512	7.1	0.4
1.4509	5.3	0.4
1.4301	4.0	0.4

### 4.2.1 Unbehandelte Oberflächen

Das gemessene XPS-Spektrum an einer 1.4509 Probe (Lieferzustand, ungetempert) wurde hinsichtlich des Chrom/Eisen-Verhältnisses ausgewertet. Dabei wurde zunächst nicht zwischen elementarer und oxidischer Verbindung unterschieden. Zur Berechnung des Verhältnisses wurden die aus der quantitativen XPS-Auswertung ermittelten Beträge in Gewichtsprozent verwendet. Das sich daraus ergebende Tiefenprofil ist in **Abbildung 4-10** zu sehen.

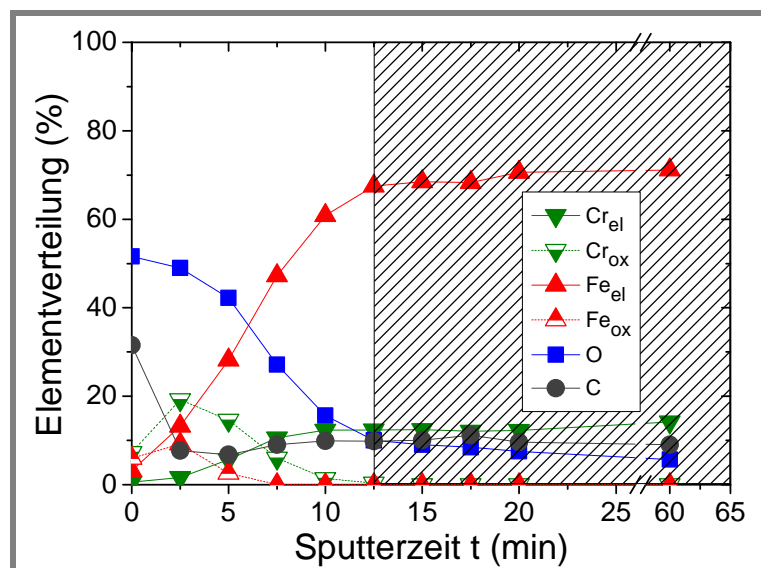


**Abbildung 4-10:** Tiefenprofil des Cr/Fe-Verhältnisses in Gew.-% der Oxidschicht einer ungetemperten 1.4509 Probe

Das berechnete Chrom/Eisen-Verhältnis des Bulks beträgt zwischen 0.21 - 0.23 (Gew.-%). Dieses Verhältnis wird ab einer Sputterzeit zwischen 10 min und 12.5 min erreicht, sodass entsprechend dieser Auswertung davon ausgegangen werden könnte, dass ab dieser Sputtertiefe, die weiteren Messwerte aus dem Bulk stammen. Ebenfalls auffällig ist, dass das Chrom/Eisen-Verhältnis erst kurz unterhalb der Grenzfläche Umgebung/Oxid ein Maximum erreicht.

Bereits im ungesputterten Zustand sind elementares Eisen und Chrom nachweisbar. Wie in **Abschnitt 3.2.3** (Seite 39) erläutert, stammen diese Informationen aus dem Bulk. Daraus folgend ist eine differenziertere Betrachtung, in der alle detektierten Elemente ausgewertet und ihre Oxidationszustände berücksichtigt werden, notwendig. Die Konzentrationen von Niob und Titan liegen unterhalb der elementspezifischen Nachweisgrenze. Die Messungen wurden bei einer lateralen Auflösung von < 1.5 mm durchgeführt. Zur Berechnung wurden die Prozentanteile (At.-%) der quantitativen Auswertung verwendet. Daraus ergibt sich die in **Abbildung 4-11** gezeigte Verteilung.





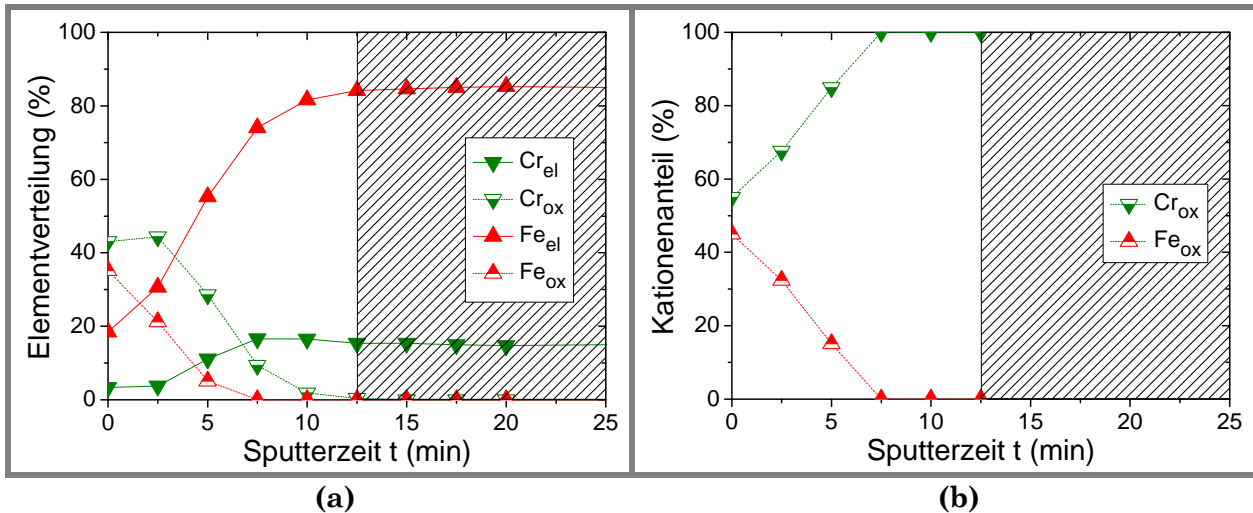
**Abbildung 4-11:** Tiefenprofil der Oxidschicht einer ungetemperten 1.4509 Probe hinsichtlich aller detektierten Elemente; der schraffierte Bereich deutet den Bereich des Bulkmaterials an

Mangan wurde bei dieser Probe nicht detektiert und wird daher bei dieser Auswertung nicht berücksichtigt. Kohlenstoff sowie ein Teil des Sauerstoffs gehören zu den Elementen, die als Adsorbate (Verschmutzungen) der Oberfläche zu interpretieren sind. Kohlenstoff nimmt nach dem ersten Sputtervorgang stark ab. Sauerstoff weist ab 5 min eine lineare Abnahme auf, die dem Sauerstoffgradienten im Oxid entspricht. Die Sputtertiefe, ab der Eisen, Chrom sowie Sauerstoff einen konstanten Wert erreichen, beschreibt die Grenzfläche Oxid/Bulk. Dieser Zustand wird hier nach 12.5 min Sputterzeit erreicht. Zur optischen Verdeutlichung werden die Messwerte, die entsprechend der voranstehenden Erläuterungen die Bulkzusammensetzung beschreiben, schraffiert hinterlegt.

Tatsächlich ist es nicht möglich, Sauerstoff mittels Sputtern vollständig zu entfernen. Bei allen Messungen wurde im Bulk ein Restgehalt von etwa 10 % Sauerstoff ermittelt, obwohl kein oxidiertes Eisen bzw. Chrom detektiert wurde. Dieses Phänomen wird in vielen Arbeiten [46, 129, 148] dargestellt, aber keine Erklärung dazu gegeben. Vermutlich handelt es sich um Sputterprodukte, die nach dem Abtragen wieder auf der Oberfläche physisorbieren, ohne eine chemische Bindung einzugehen. Tatsächlich trat bei zu langer Verweilzeit der frisch gesputterten Oberfläche in der Messkammer ein Repassivierungseffekt auf. Es empfiehlt sich daher, die Spektrenaufnahme zügig im Anschluss durchzuführen.

Wie bei der vorherigen Auswertemethode (**Abbildung 4-10**) ist nach dem ersten Sputtern jeweils ein Maximum im Eisen- und Chrom-Oxid zu sehen, welche scheinbar im direkten Zusammenhang mit der signifikanten Abnahme des Kohlenstoffsignals stehen. Wird nun bei der Auswertung auf die zum Großteil physisorbierten Elemente Kohlenstoff (nicht relevant für die Schichtzusammensetzung) und Sauerstoff (in den metallischen Oxiden

enthalten) verzichtet, zeigt sich entsprechend **Abbildung 4-12 (a)** nur noch ein geringer Anstieg des Gehalts an Chrom-Oxid unterhalb der Oberfläche.



**Abbildung 4-12:** Tiefenprofil der Oxidschicht einer ungetemperten 1.4509 Probe hinsichtlich (a) aller detektierten Legierungselemente, (b) oxidierten Elemente; der schraffierte Bereich deutet den Bereich des Bulkmaterials an (Daten von b nach [126])

Werden ausschließlich die detektierten Kationen entsprechend **Abbildung 4-12 (b)** betrachtet, entsteht der Eindruck von einem Zwei-Schicht-System. Zunächst besteht die Passivschicht aus einem Mischoxid aus  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  und  $Cr^{3+}$ . Zwischen  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  kann mit Beginn des Sputterns nicht mehr zuverlässig differenziert werden, da durch das Sputtern eine Reduktion des Oxidationszustandes erfolgt. Dies konnte u.a. mittels Testmessung an einer reinen  $Fe_2O_3$ -Probe bestätigt werden. Daher ist unter  $Fe_{ox}$  immer eine Summe aus  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  zu verstehen.

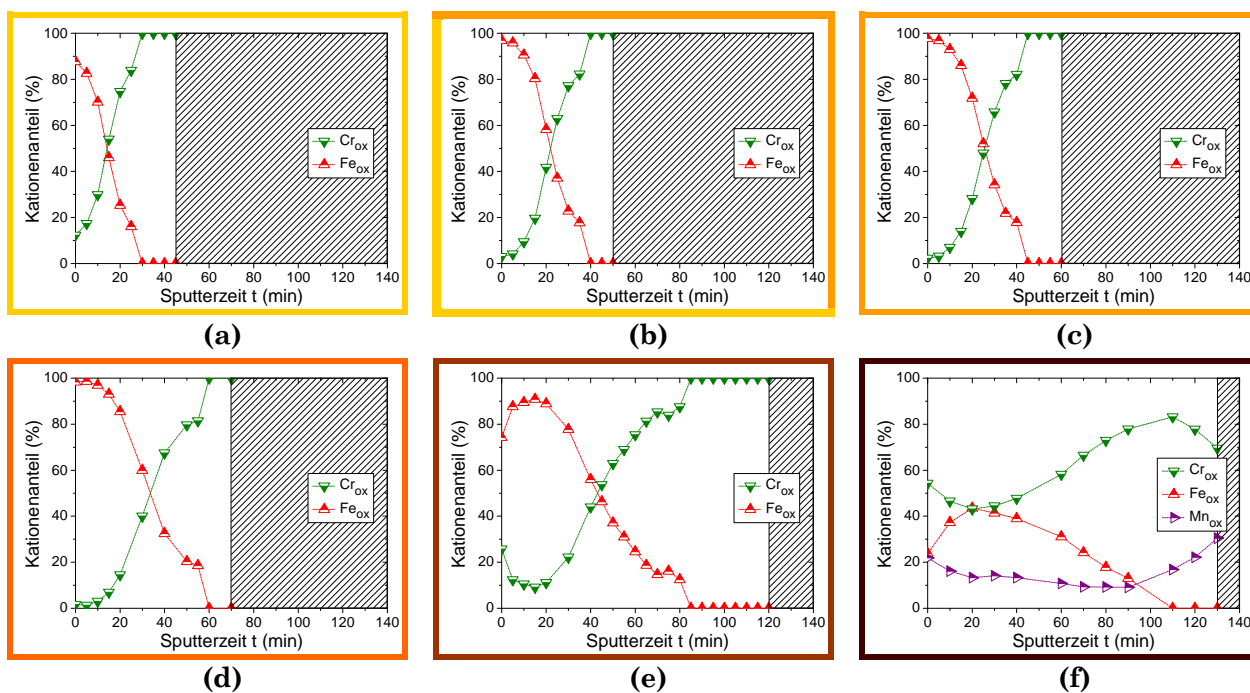
Direkt an der Oberfläche weist die Probe ein  $Cr_{ox}/Fe_{ox}$ -Verhältnis von 1.22 auf. Im Vergleich zum  $Cr_{el}/Fe_{el}$ -Verhältnis im Bulk, welches laut Legierungszusammensetzung zwischen 0.23 - 0.24 liegt, kann demnach von einer deutlichen Erhöhung gesprochen werden. In der **Abbildung 4-12 (a)** erreicht das  $Cr_{el}/Fe_{el}$ -Verhältnis im Bulk, einen Wert von 0.18. Diese Abweichung kann ein Indiz für einen Chromverarmten Bereich unterhalb der Oxidschicht sein. Tatsächlich konnte bei einer Messung nach 60 min Sputterzeit ein höheres  $Cr_{el}/Fe_{el}$ -Verhältnis von 0.20 ermittelt werden, was dafür spricht, dass unterhalb der Oxidschicht eine Chromverarmung vorliegt.

Ab einer Sputterzeit von 7.5 min wird nur noch Chrom-Oxid detektiert bis ab 12.5 min keine oxidische Verbindung mehr messbar ist. Ob in dieser Schicht tatsächlich kein Eisen-Oxid vorliegt, konnte abschließend nicht geklärt werden, da eventuell reduziertes Eisen-Oxid fälschlicherweise als elementares Eisen im Spektrum zu beobachten ist. Die kontinuierliche Abnahme des oxidierten Eisens in dieser Tiefe kann einerseits durch

überlappende Informationstiefen zustande kommen oder andererseits den Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs in der Passivschicht widerspiegeln, da die Bildung von Eisen- und Chrom-Oxid in direkter Abhängigkeit zum Sauerstoffpartialdruck steht.

### Wirkung der Auslagerungstemperatur

In **Abbildung 4-13** werden die Ergebnisse der unter Temperatureinwirkung ausgelagerten Probenoberflächen entsprechend dem Anteil der Metall-Kationen der Oxidschicht über die Sputterzeit wiedergegeben. In dieser Aufstellung wurde neben den jeweils 10 h bei 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C und 600 °C auch die Ergebnisse einer Probe, die 5 h bei 200 °C und weitere 5 h bei 300 °C ausgelagert wurde (ohne zwischenzeitliches Herausnehmen aus dem Ofen), mit aufgenommen.



**Abbildung 4-13:** Tiefenprofil der Oxidschichten hinsichtlich der oxidierten Elemente nach einer 10-stündigen Temperatureislagerung bei (a) 200 °C, (b) 200&300 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C, (e) 500 °C und (f) 600 °C; der schraffierte Bereich deutet den Bereich des Bulkmaterials an

Mit steigender Auslagerungstemperatur nimmt die Oxidschichtdicke (proportional zur Sputterzeit) zu. Wie im Vergleich der **Abbildung 4-13 (a)-(d)** zu sehen ist, fügt sich die Probe **(b)** in die Entwicklung der Schichtdicken zwischen 200 °C und 300 °C getemperten Proben. Sowohl die 500 °C als auch die 600 °C Probe (**Abbildung 4-13 (e), (f)**) weisen nahe der Grenzfläche Umgebung/Oxid ein Maximum für Eisen-Oxid auf. Die 600 °C Probe weist zusätzlich ein Maximum für Chrom-Oxid nahe der Grenzfläche Oxid/Bulk auf. Eine weitere Auffälligkeit dieser Probe liegt in dem deutlichen Anteil an Mangan-Oxid. Bisher bestanden die Oxidschichten aus Eisen- und Chromverbindungen. Der Anteil an Mangan-Oxid ist

nahezu gleichverteilt über das Tiefenprofil mit einem leichten Trend zu einem Maximum an der Grenzfläche Umgebung/Oxid sowie Oxid/Bulk. Mit vollständiger Entfernung der Oxidschicht ist kein elementares Mangan detektierbar. Das Überschreiten einer bestimmten Auslagerungstemperatur scheint zur Anreicherung von Mangan in der Oxidschicht zu führen.

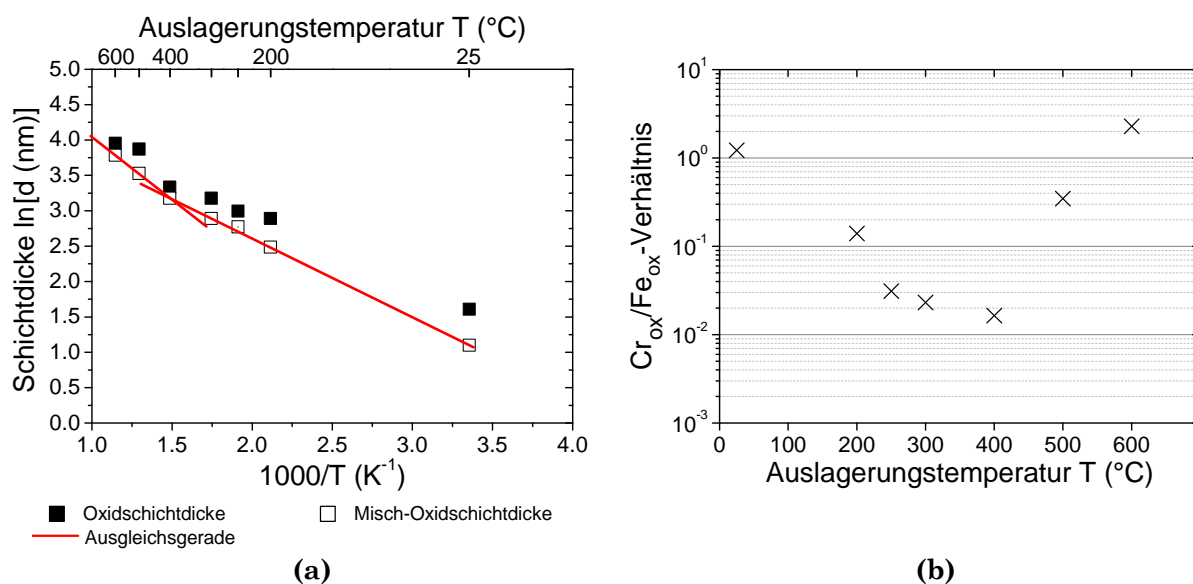
Zur Auswertung der Oxidschichtdicke in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur wird entsprechend **Tabelle 4-6** (Seite 63) die ermittelte Sputterrate herangezogen. In **Tabelle 4-7** dient die Sputterrate zur Umrechnung der Sputterdauer zur Oxidschichtbeseitigung in die Schichtdicke. Die Ergebnisse der Probe, die 5 h bei 200 °C und weitere 5 h bei 300 °C ausgelagert wurde, sind unter „250 °C“ zu finden.

**Tabelle 4-7: Ermittelte Sputterdauer zur Oxidschichtbeseitigung und die korrespondierenden Oxidschichtdicken**

Auslagerungs- temperatur (°C)	Sputterdauer zur Oxidschichtbeseitigung t (min)	Oxidschicht- dicke d (nm)
25	12.5	5
200	45	18
250	50	20
300	60	24
400	70	28
500	120	48
600	130	52

Wie bereits erwähnt, ist ab einer bestimmten Sputtertiefe nur noch Chrom-Oxid (bei 600 °C Chrom- und Mangan-Oxid) messbar, bevor dann im weiteren Verlauf kein Oxid mehr messbar ist. Ab welcher Sputtertiefe (~ Sputterzeit) lediglich Chrom-Oxid detektiert wird, wurde in **Abbildung 4-14 (a)** neben der Oxidschichtdicke als Misch-Oxidschichtdicke mit aufgenommen. Unter dieser Schichtbezeichnung ist jener Oxidschichtanteil zu verstehen, der aus einer Mischung von Eisen- und Chrom-Oxid (bei 600 °C auch Mangan-Oxid) besteht und als Indikator für die Oxidation des Eisens bzw. einen spezifisches Sauerstoffpartialdrucks herangezogen werden kann.

Die Ergebnisse der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur werden in einer Darstellung nach Arrhenius in **Abbildung 4-14 (a)** wiedergegeben.



**Abbildung 4-14:** Auswertung der Oxidschichten unbehandelter 1.4509 Proben: (a) Arrhenius Darstellung der Oxidschichtdicke und Misch-Oxidschichtdicke sowie (b) oxidisches  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis des ungesputterten Zustandes in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur (Auslagerungszeit 10 h, die ungetemperte Probe ist bei 25 °C und die 200 & 300 °C Probe bei „250 °C“ zu finden)

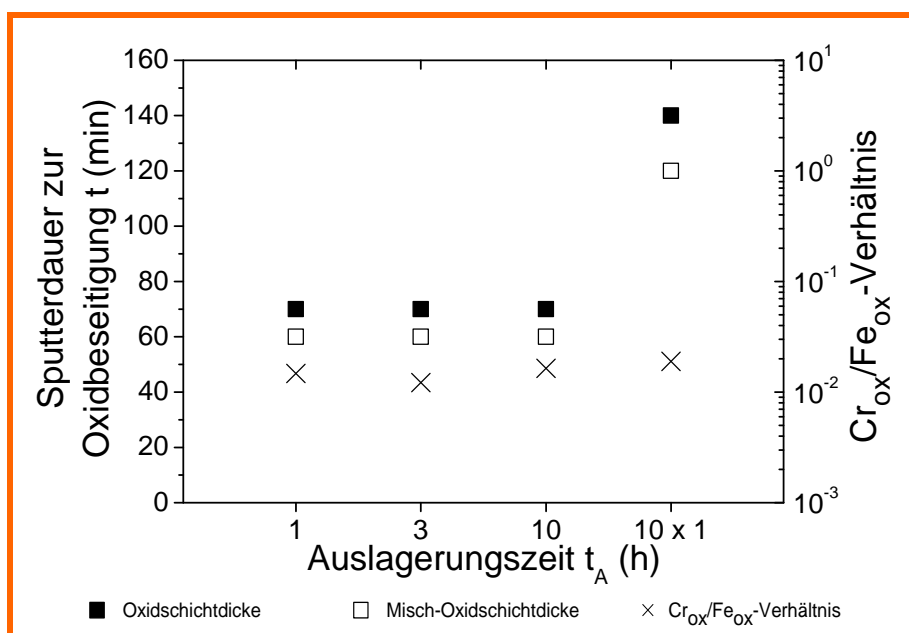
Mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden wird der exponentielle Zusammenhang zwischen der Oxidschichtdicke und der Auslagerungstemperatur verdeutlicht. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ist proportional zur Aktivierungsenergie der vorherrschenden Prozesse. Zwischen 400 °C und 500 °C kommt es zu einer Änderung in der Geradensteigung. Hier ändert sich die Aktivierungsenergie von 9.3 kJ/mol auf 14.8 kJ/mol. Beide Werte sind verhältnismäßig klein und es konnten in der Literatur keine direkten Zusammenhänge mit bestimmten Diffusionsmechanismen gefunden werden. Die Auswertung von Schichtdicken aus der Literatur [149] ergab eine vergleichbare Aktivierungsenergie (11.1 kJ/mol) für die Stahlqualität 1.4301 bei Auslagerungstemperaturen zwischen 150 °C und 450 °C.

Die Beobachtungen hinsichtlich des Schichtaufbaus lassen den Schluss zu, dass ab Auslagerungstemperaturen > 400 °C die thermische Aktivierung ausreicht, um einen höher energetischen Diffusionsprozess in Bewegung zu setzen, der zu einer signifikanten Änderung der Oberflächenzusammensetzung und einem zunehmenden Schichtwachstum führt.

Ein weiteres Augenmerk ist auf das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis an der Oberfläche zu legen (**Abbildung 4-14 (b)**). Im ungetemperten Zustand weist die Oberfläche ein deutlich erhöhtes  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis von 1.22 auf, während die bei 200 °C getemperte Probe nur noch ein Verhältnis von 0.14 zeigt. Dieser Abwärtstrend ist weiter bis zur 400 °C getemperten Probe mit einem Verhältnis von 0.02 zu beobachten. Zwischen 400 °C und 500 °C beginnt sich dieser Trend wieder umzukehren. Die bei 500 °C getemperte Probe zeigt bereits ein Verhältnis von 0.35. Bei 600 °C wird ein Verhältnis von 2.28 gemessen, das deutlich oberhalb der ungetemperten Probe liegt.

### Wirkung der Auslagerungszeit

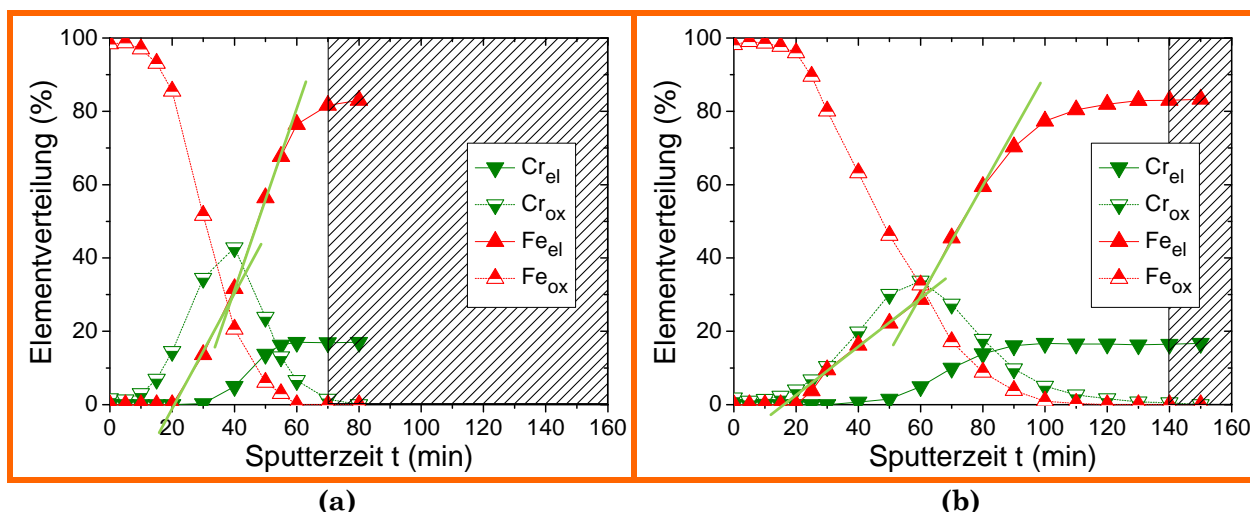
Um die Wirkung der Auslagerungszeit auf die Zusammensetzung und Dicke der Oxidschicht zu untersuchen, wurden Proben mit unterschiedlichen Auslagerungszeiten bei 400 °C untersucht. Es wurden Auslagerungszeiten von 1 h und 3 h sowie 10 x 1 h untersucht und mit der 10 h getemperten Probe verglichen. Die Probe 10 x 1 h wurde innerhalb von zwei Tagen getempert indem die Probe zunächst 1 h im Ofen bei 400 °C und anschließend 0.5 h luftabgekühlt wurde. Dieser Zyklus wurde fünfmal pro Tag wiederholt. Nach 0.5 h hatte die Probe bereits eine Oberflächentemperatur, die der Raumtemperatur entsprach. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 4-15** zu sehen.



**Abbildung 4-15:** Einfluss unterschiedlicher Auslagerungszeiten auf die Kennwerte der Oxidschichten unbehandelter 1.4509 Proben, Auslagerungstemperatur: 400 °C

Die Auswertung zeigt, dass die Dauer der Auslagerung von 1 h, 3 h und 10 h keinen Einfluss auf die Dicke der Oxidschicht nimmt. Dieser Parameter wird jedoch signifikant durch das Tempern von 10 x 1 h beeinflusst. Sowohl die Oxidschichtdicke als auch die Dicke der Misch-Oxidschicht verdoppelt sich bei diesem Auslagerungszyklus. Das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis an der Oberfläche bleibt von den unterschiedlichen Auslagerungszeiten unbeeinflusst.

Bei näherer Betrachtung der Ergebnisse der 10 h und 10 x 1 h getemperten Proben ergeben sich entsprechend **Abbildung 4-16** nachstehende Besonderheiten. Die Ergebnisse der 1 h, 3 h und 10 h sind nahezu identisch, sodass der Graph der 10 h getemperten Probe exemplarisch für die anderen Messungen zu sehen ist.



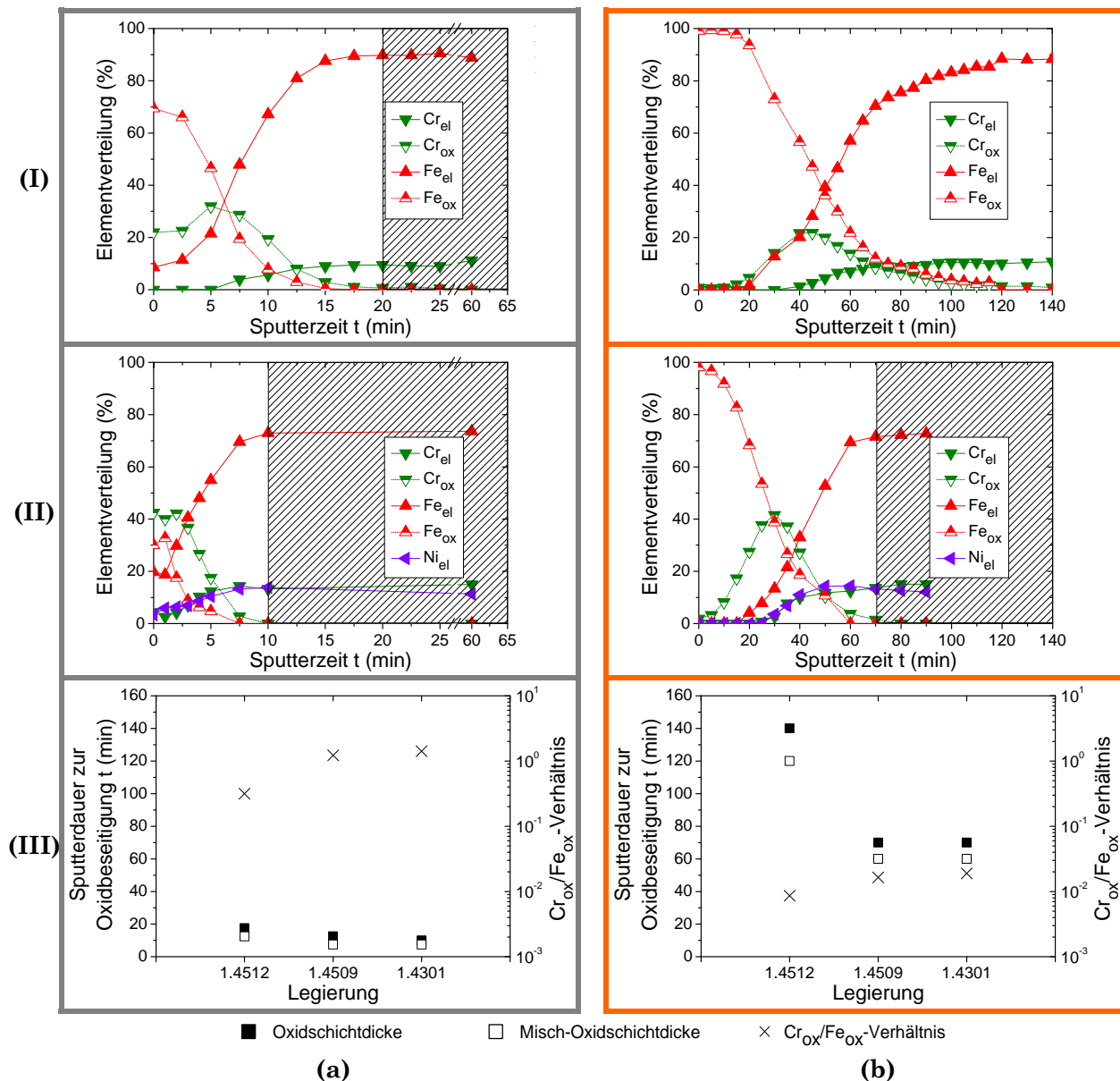
**Abbildung 4-16:** Tiefenprofil der Oxidschicht einer 10 h bei 400 °C ausgelagerten 1.4509 Probe hinsichtlich aller detektierten Legierungselemente; Auslagerungszeit: (a) 10 h und (b) 10 x 1 h; der schraffierte Bereich deutet den Bereich des Bulkmaterials an

Das Maximum des Chrom-Oxids der 10 h getemperten Probe erreicht einen um etwa 10 % höheren Wert, ist deutlich schmaler ausgeprägt und befindet sich näher an der Grenzfläche Umgebung/Oxid als das der 10 x 1 h getemperten Probe. Der Verlauf des elementaren Eisens zeigt im Bereich des Chrom-Oxid-Maximums in beiden Fällen einen Knick (verdeutlicht durch die eingezeichneten Tangenten in **Abbildung 4-16**). Daraus lässt sich vermuten, dass hier keine geschlossene Oxidschicht mehr vorliegt da aufgrund der Oberflächenrauigkeit stellenweise das elementare Grundmaterial freigelegt ist.



## Legierungseinfluss

Es wurden ebenso die Messergebnisse unterschiedlicher Legierungen miteinander verglichen. Dafür wurden zwei Proben sowohl im Lieferzustand ungetempert (Abbildung 4-17 (a)), als auch 10 h bei 400 °C (Abbildung 4-17 (b)) ausgelagert untersucht.



**Abbildung 4-17:** (a) ungetemperte und (b) 10 h bei 400 °C ausgelagerte Legierungsproben; (I), (II) Tiefenprofil der Oxidschichten aller detektierten Legierungselemente (I) 1.4512 und (II) 1.4301 sowie (III) Auswertungen der Oxidschichtdicken und Cr<sub>ox</sub>/Fe<sub>ox</sub>-Verhältnisse der Werkstoffe 1.4512, 1.4509 und 1.4301; der schraffierte Bereich deutet den Bereich des Bulkmaterials an

Die Oxidschichtdicke nimmt im ungetemperten Zustand mit zunehmendem Chromgehalt der Legierung ab. Die Legierungen 1.4509 und 1.4301 weisen nahezu gleiche Chromgehalte auf, so entsprechen die Schichtdicken nahezu dem gleichen Wert. Dieses Erscheinungsbild wiederholt sich bei den 400 °C getemperten Proben.



Bei der 1.4301 Probe wurde Nickel lediglich elementar und bereits in der Oxidschicht mit Bulkkonzentration nahe der Grenzfläche Oxid/Bulk detektiert. Diese Beobachtung wurde bereits in mehreren Veröffentlichungen dargestellt [44, 129]. Abhängig von der Auslagerungstemperatur weist dieser Bereich unterschiedliche Dicken auf (**Abbildung 4-17 (II)**). Im ungetemperten Zustand (**a**) misst dieser Bereich von der Grenzfläche Oxid/Bulk aus etwa 1 nm (= 2.5 min Sputterzeit) und bei 400 °C (**b**) etwa 8 nm (= 20 min Sputterzeit).

Das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis an der Oberfläche nimmt im ungetemperten sowie getemperten Zustand (10 h bei 400 °C) entsprechend der Reihenfolge  $1.4512 < 1.4509 < 1.4301$  zu, wobei der Unterschied zwischen 1.4301 und 1.4509 minimal ist.

Wie an der ungetemperten 1.4509 Probe konnte auch an den beiden anderen Legierungen (1.4512: **Abbildung 4-17 (a-I)**, 1.4301: **(a-II)**) eine Chromverarmung unterhalb der Grenzfläche Oxid/Bulk beobachtet werden. Tiefer im Bulk werden höhere Werte erreicht als nahe der Grenzfläche Oxid/Bulk. Die entsprechenden Ergebnisse sind in **Tabelle 4-8** aufgeführt.

**Tabelle 4-8: Gegenüberstellung der ermittelten  $\text{Cr}_{\text{el}}/\text{Fe}_{\text{el}}$ -Verhältnisse in (At.-%)**

Werkstoff- bezeichnung	Errechnete Werte	Grenzflächenwert Oxid/Bulk (nach x min)	Wert im Bulk (nach 60 min Sputterzeit)
1.4512	0.13 – 0.15	0.11 (20 min)	0.13
1.4509	0.23 – 0.24	0.18 (12.5 min)	0.20
1.4301	0.25 – 0.30	0.18 (10 min)	0.20

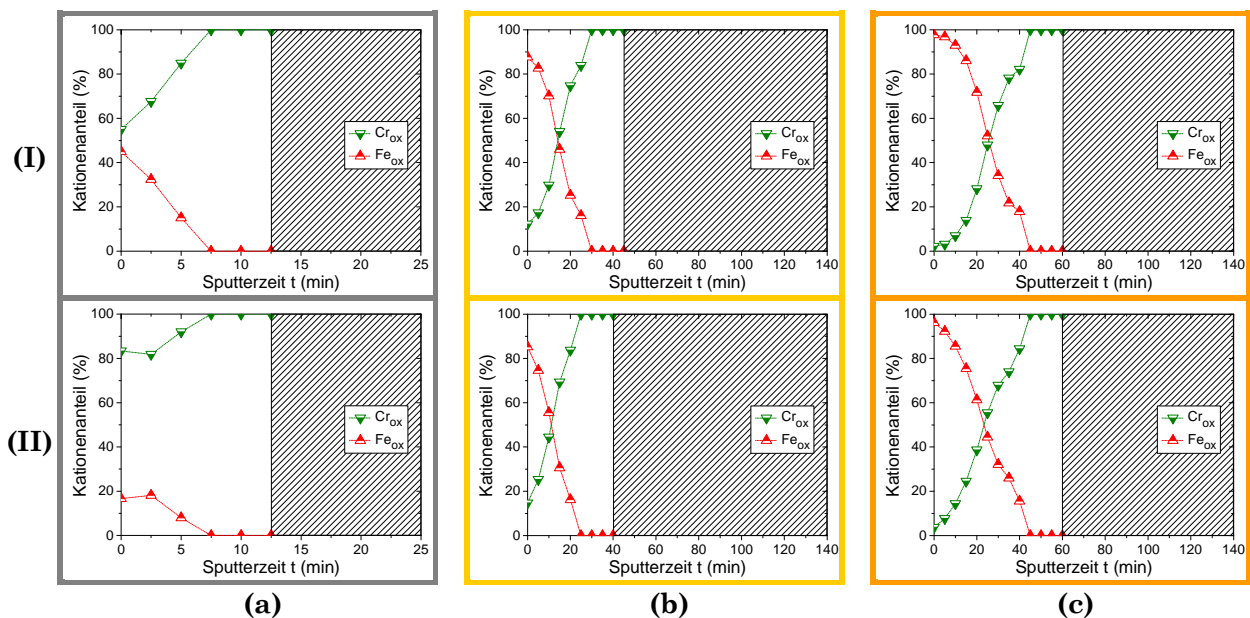
Das  $\text{Cr}_{\text{el}}/\text{Fe}_{\text{el}}$ -Verhältnis steigt zwischen der Grenzfläche Oxid/Bulk und nach einer Sputterzeit von 60 min ( $\approx 24$  nm) bei den untersuchten Legierungen um 0.02. Auffällig ist, dass die Güte 1.4512, welche die dickste Oxidschicht aufweist, nach 60 min ein Verhältnis erreicht, dass dem errechneten Wert entspricht. Hierbei handelt es sich um die Legierung, die im Vergleich den geringsten Chromgehalt und auch die geringste Chromanreicherung in der Oxidschicht aufweist. Daher liegt die Vermutung nahe, dass bei den beiden höher legierten Stählen die Chromverarmung weiter in das Grundmaterial hineinreicht und nicht auf einen Messfehler zurückzuführen ist.

### 4.2.2 Protect®-behandelte Oberflächen

Laut Herstellerinformation zielt die Oberflächenbehandlung Protect® darauf ab, Eisen selektiv aus der Oberfläche herauszulösen [150]. Auf diesem Wege soll das Chrom/Eisen-Verhältnis an der Oberfläche zu Gunsten des Chroms verschoben werden. Mittels XPS sollen zwei Fragestellungen geklärt werden:

- (1) Liegt eine Erhöhung des Chrom/Eisen-Verhältnisses vor?
- (2) Wie verändern sich die Schichten unter Temperatureinfluss im Vergleich zum un- behandelten Zustand?

In **Abbildung 4-18** werden die Ergebnisse der unbehandelten denen der Protect®- behandelten Proben gegenübergestellt. Es wurden Messungen für ungetemperte Proben und für jeweils 10 h bei 200 °C bzw. 300 °C ausgelagerte Proben durchgeführt.

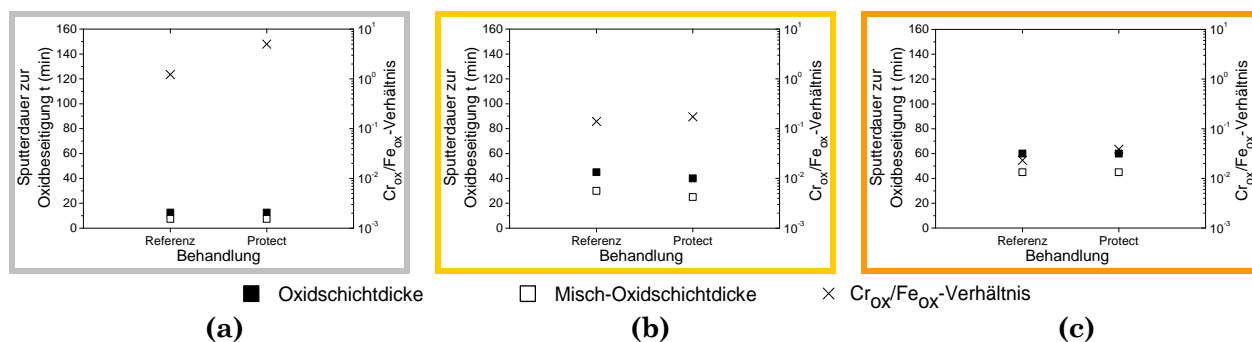


**Abbildung 4-18:** Tiefenprofil der Oxidschichten hinsichtlich der oxidierten Elemente (I) unbehandelter gegenüber (II) Protect®-behandelter Proben im (a) ungetemperten sowie nach einer 10-stündigen Temperaturlagerung bei: (b) 200 °C und (c) 300 °C; der schraffierte Bereich deutet den Bereich des Bulkmaterials an (Daten von a-I, a-II, c-II nach [126])

Der direkte Vergleich der ungetemperten Proben zeigt, dass das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis an der Oberfläche durch die Oberflächenbehandlung signifikant erhöht ist. Das Verhältnis wird von unbehandelt 1.22 (55/45) auf behandelt 4.88 (83/17) angehoben. Somit konnte die Wirkung der Behandlung bezüglich des Chrom/Eisen-Verhältnisses bestätigt werden.

Nach dem Tempern (**Abbildung 4-18 (b), (c)**) zeigen die unbehandelten (I) und Protect®-behandelten Proben (II) vergleichbare Konzentrationsprofile. Lediglich bei den 200 °C getemperten Proben im unbehandelten Zustand ist zur Entfernung der Chrom-Oxidschicht ein zusätzlicher Sputtervorgang notwendig. Das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis weist ebenfalls keinen signifikanten Unterschied auf.

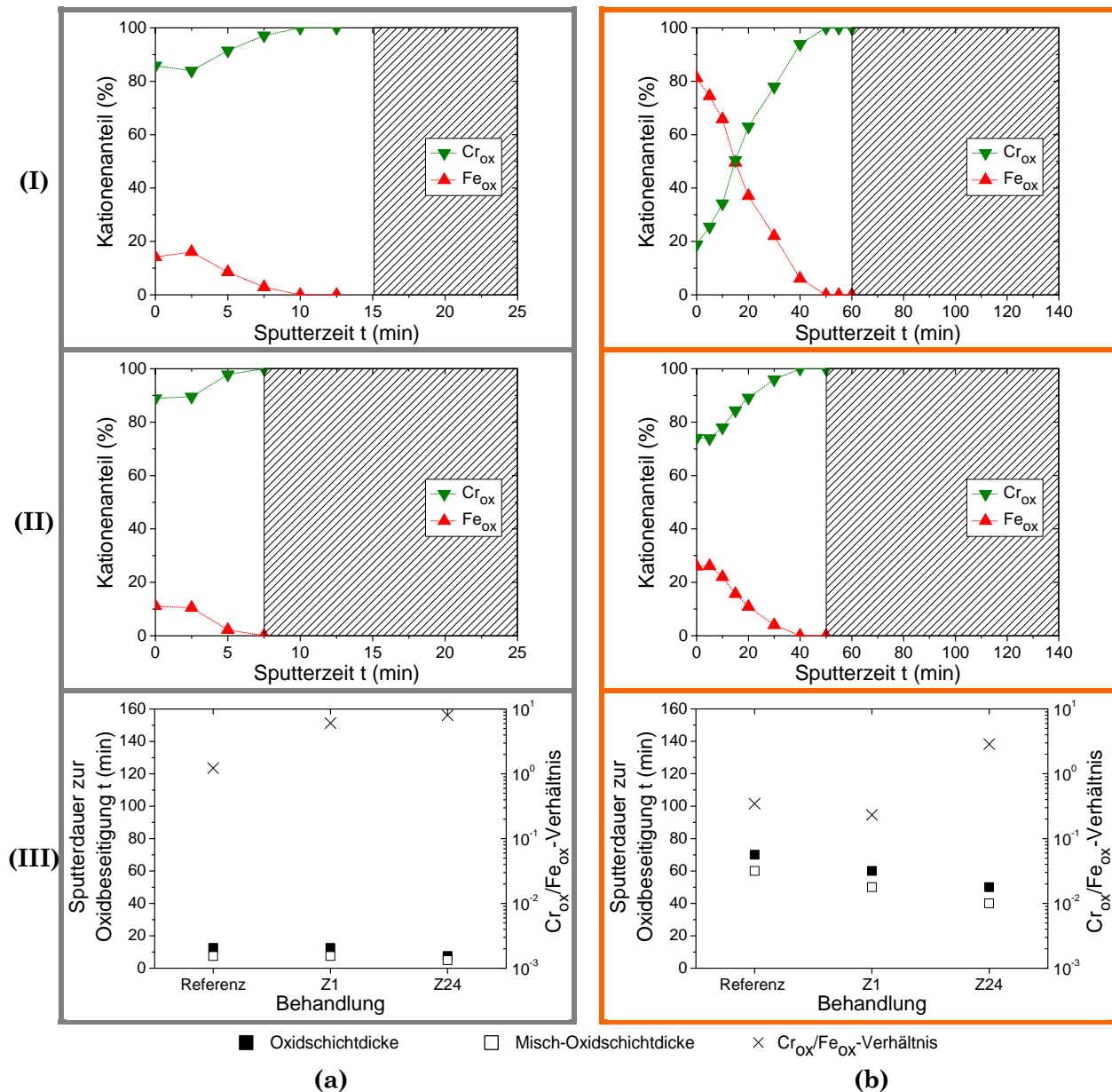
Die Ergebnisse hinsichtlich Oxidschichtdicke und  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis sind in **Abbildung 4-19** zusammengefasst.



**Abbildung 4-19:** Auswertungen der Oxidschichtdicken und  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse unbehandelter und Protect®-behandelter 1.4509 Proben (a) ungetempert und jeweils 10 h bei (b) 200 °C und (c) 300 °C ausgelagert

### 4.2.3 Zitronensäure-behandelte Oberflächen

Beim Auslagern in der zitronensäurehaltigen Lösung A wurde ein Abbeizen der Anlauf-farben an getemperten Proben beobachtet. Die Bedeutung dieses Beizeffekts für die Schichtzusammensetzung ist nachstehend an ungetemperten und an 400 °C ausgelagerten 1.4509 Proben dargestellt (**Abbildung 4-20**).



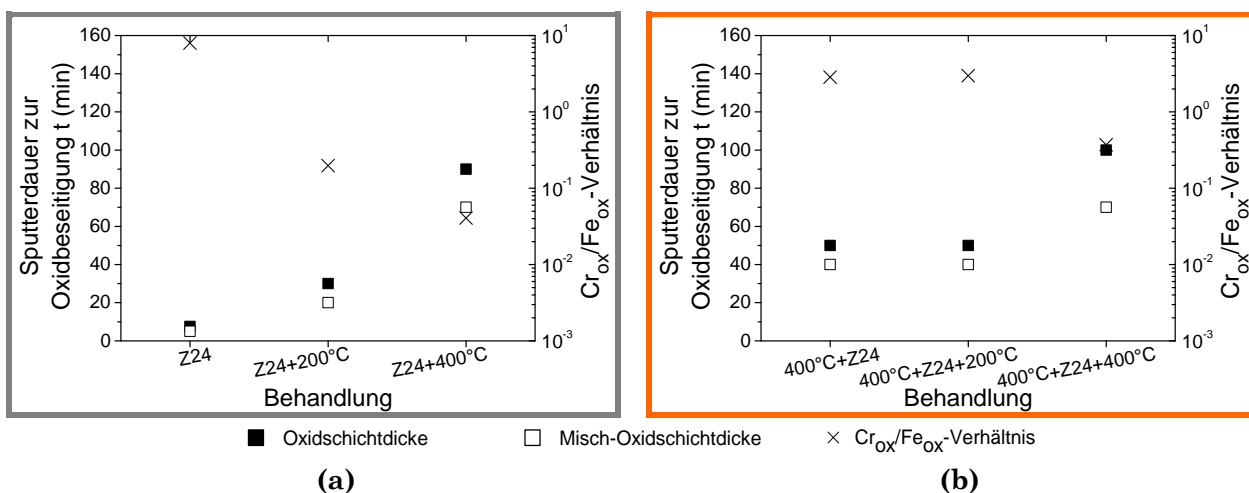
**Abbildung 4-20:** (a) ungetemperte und (b) 10 h bei 400 °C ausgelagerte Proben, die zusätzlich (I) 1 h bzw. (II) 24 h in Lösung A ausgelagert wurden; (I), (II) Tiefenprofil der Oxidschichten hinsichtlich der oxidierten Elemente und (III) Auswertungen der Oxidschichtdicken und  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse; der schraffierte Bereich deutet den Bereich des Bulkmaterials an

Bei der Auslagerung einer ungetemperten Probe (**Abbildung 4-20 (a-III)**) in Lösung A sind zwei Effekte messbar. Nach einer Auslagerungszeit von 1 h ist das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis signifikant erhöht (vorher 1.22, jetzt 6.05). Diese Erhöhung wird nach einer Auslagerung

von 24 h weiter verstärkt (8.01). Außerdem nimmt sowohl die gesamte Oxidschichtdicke, als auch die Misch-Oxidschichtdicke nach 24 h ab.

Anschließend wurden dieselben Messungen mit einer zunächst für 10 h bei 400 °C getemperten Probe wiederholt. Dabei ergab sich entsprechend **Abbildung 4-20 (b-III)** eine Schichtdickenreduktion, die sich ausschließlich auf die Misch-Oxidschicht bezieht, da die Dicke der  $\text{Cr}^{3+}$ -Oxidschicht unverändert bleibt. Das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis steigt erst nach einer Auslagerung von 24 h signifikant an. Die Messergebnisse lassen eine selektive Eisenauflösung mit gleichzeitiger Schichtdickenreduktion vermuten.

Um zu klären, welchen Einfluss eine nochmalige Temperatúrauslagerung auf die Schichten hat, wurden jeweils die 24 h in Lösung A ausgelagerten Proben herangezogen und für 10 h bei 200 °C bzw. 400 °C ausgelagert. Verglichen wurden diese Ergebnisse mit den jeweils oben beschriebenen Proben, die hier den jeweiligen Ausgangszustand beschreiben, 24 h ausgelagert in Lösung A (Z24 in **Abbildung 4-21 (a)**) sowie die zuvor bei 400 °C ausgelagerten Proben (400 °C + Z24 in **Abbildung 4-21 (b)**).



**Abbildung 4-21:** Auswertungen der Oxidschichten einer (a) ungetemperten bzw. (b) 10 h bei 400 °C ausgelagerten 1.4509 Probe, die 24 h in Lösung A ausgelagert (Z24) und anschließende für 10 h bei 200 °C bzw. 400 °C ausgelagert wurde

In **Abbildung 4-21 (a)** ist der gleiche Trend wie bei den unbehandelten Proben zu beobachten. Mit zunehmender Auslagerungstemperatur wächst eine immer dicker werdende Oxidschicht auf, während das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis signifikant abnimmt.

Bei der zuvor für 10 h bei 400 °C ausgelagerten Probe verzögert sich dieser Trend deutlich, **Abbildung 4-21 (b)**. Sowohl die Schichtdicke als auch die  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse bleiben zunächst von der wiederholten Temperatúrauslagerung bei 200 °C unbeeinflusst. Erst bei einer Auslagerung bei 400 °C ist wieder eine Zunahme der Schichtdicke und eine Abnahme des  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisses festzustellen. Die Schichtdickenwerte liegen dabei auf vergleichbarem Niveau mit der Probe, die vor der Auslagerung in Lösung A und Auslagerung

bei 400 °C nicht getempert wurde. Die  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse unterscheiden sich hingegen deutlich. Verglichen mit den unbehandelten Proben ergibt sich eine Aufstellung ausgewählter Werte entsprechend **Tabelle 4-9**.

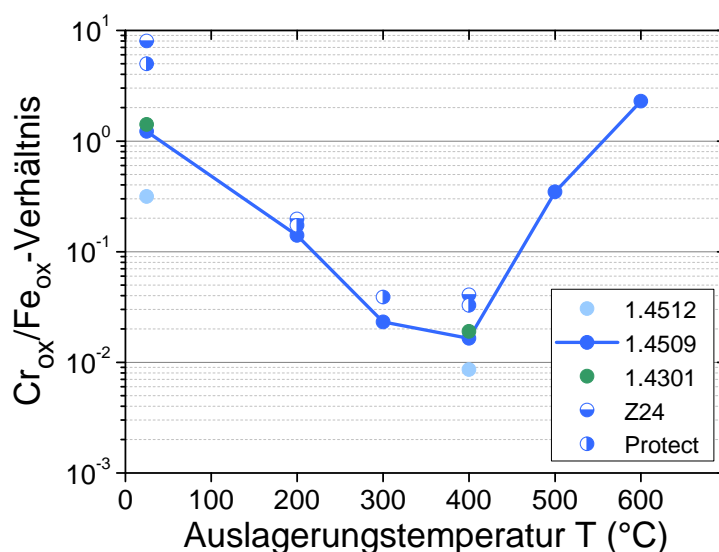
***Tabelle 4-9: Wertetabelle der ausgewerteten Kenndaten ausgewählter Probenbehandlungen***

Probenbehandlung	ungetempert (unbehandelt)	400 °C (unbehandelt)	400 °C+Z24	400 °C+Z24+ 400 °C
Oxidschichtdicke (min)	12.5	70	50	100
Misch-Oxidschichtdicke (min)	7.5	60	40	70
$\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse	1.22	0.02	2.86	0.37

Durch die Auslagerung der Proben in Lösung A wird die Oxidschicht dünner, und ein deutlich erhöhtes  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis kann festgestellt werden. Durch ein zusätzliches Tempern bei 400 °C nimmt sowohl die Oxidschichtdicke als auch die Misch-Oxidschichtdicke zu. Das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis nimmt hingegen wieder ab, allerdings erreicht es ein deutlich höheres Niveau als die ursprünglich einmal bei 400 °C getemperte Probe. Der Grund hierfür kann in der Auslagerung in Lösung A liegen, da dadurch ein Oberflächenzustand generiert wird, der nicht mit dem Lieferzustand identisch ist.

#### 4.2.4 Überblick

Allgemein kann festgehalten werden, dass mit zunehmender Auslagerungstemperatur die Schichtdicke exponentiell zunimmt. Das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis nimmt zunächst mit steigender Auslagerungstemperatur ab, bis es nach einem Minimum bei 400 °C wieder beginnt zuzunehmen. Bei 600 °C wird ein höheres Niveau als im ungetemperten Ausgangszustand erreicht. Die Proben beider untersuchten Oberflächenbehandlungen weisen im ungetemperten Zustand ein erhöhtes  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse auf. Nach einer anschließenden Temperaturlagerung unterscheiden sich die Verhältnisse nicht mehr signifikant von den unbehandelten Proben. Zur Übersicht werden die ermittelten Verhältnisse in **Abbildung 4-22** grafisch zusammengefasst.



**Abbildung 4-22:** Zusammenfassung der  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse der untersuchten Oberflächen in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur {ungeschliffen}

Welchen Einfluss das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis auf die Korrosionsbeständigkeit hat und ob ein direkter Zusammenhang ermittelt werden kann, wird durch die Untersuchungen der nächsten beiden Abschnitte näher betrachtet.

### 4.3 Elektrochemische Stabilität der Oberflächen

Mittels potentiodynamischer Messungen aufgenommener I-U-Kurven kann die Beständigkeit gegen Lochkorrosion in bestimmten Elektrolyten charakterisiert werden. Entsprechend der Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts lassen sich folgende Erwartungen für die Korrosionsbeständigkeit der untersuchten Oberflächen auf Basis des  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisses an der Grenzfläche Umgebung/Oxid formulieren:

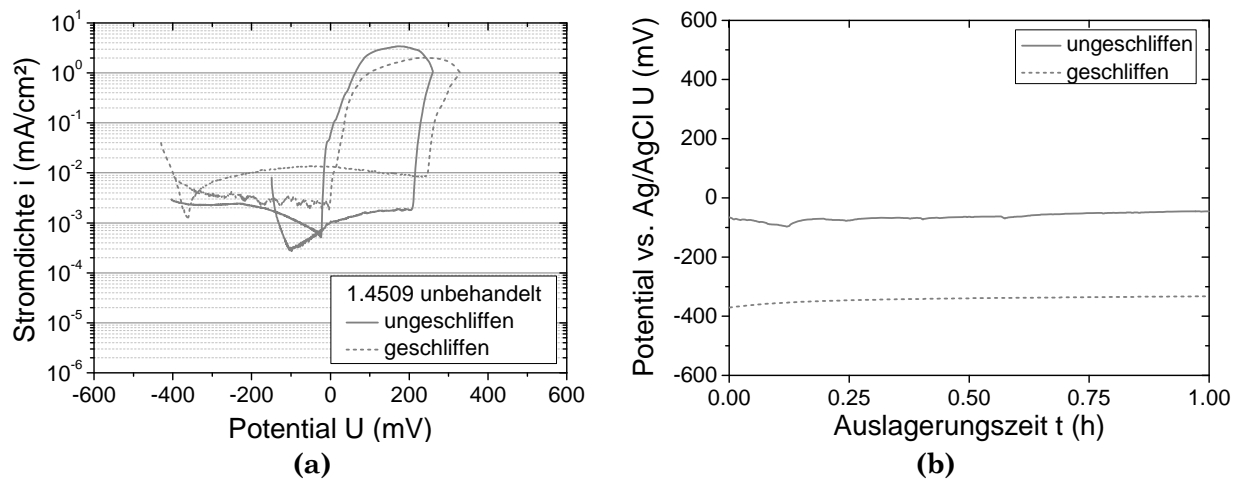
- Die Korrosionsbeständigkeit nimmt zunächst mit zunehmender Auslagerungstemperatur ab, da der Eisen-Anteil in der Deckschicht mit steigender Auslagerungstemperatur deutlich zunimmt. Bei 400 °C erreicht dieser Trend sein Extremum und führt mit weiter steigender Auslagerungstemperatur wieder zu einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit.
- Die unterschiedlich lang bei 400 °C ausgelagerten Proben werden keine Unterschiede bei den elektrochemischen Messungen aufweisen. Die XPS-Messungen an 10 x 1 h und 1 x 10 h getemperten Proben ergeben gleiche  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse an der Oberfläche, jedoch unterschiedliche Dicken der Oxidschicht. Die Auswertung der potentiodynamischen Kurven zeigt demnach direkt den Einfluss der Schichtdicke.
- Die Legierungen werden folgende Reihenfolge hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit einnehmen:  $1.4512 < 1.4509 \leq 1.4301$ . Bei 1.4509 und 1.4301 ist entsprechend des  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisses kein signifikanter Unterschied zu erwarten, allerdings darf nicht außer Acht gelassen werden, dass 1.4301 zusätzlich Nickel und damit eine andere Gitterstruktur aufweist, wodurch eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit zu erwarten ist.
- Bei den Protect®-behandelten Proben wurde im ungetemperten Zustand ein erhöhtes  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis gemessen, sodass hier eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit zu erwarten ist. Da diese Erhöhung im getemperten Zustand nicht mehr nachgewiesen werden kann, ist davon auszugehen, dass auch die Korrosionsbeständigkeit der behandelten Proben nicht mehr von den unbehandelten Proben zu unterscheiden ist.
- In Lösung A ausgelagerte Proben sollten eine Verbesserung zum ungetemperten Zustand aufweisen. Diese Verbesserung wird sich durch eine nachgeschaltete thermische Auslagerung mit zunehmender Auslagerungstemperatur wieder egalisieren.

In wie weit diese Erwartungen zutreffend sind, wird anhand der nachstehenden potentiodynamischen I-U-Kurven untersucht. Alle Potentiale sind relativ zu einer gesättigten Ag/AgCl-Referenzelektrode angegeben.



### 4.3.1 Unbehandelte Oberflächen

Wie bereits in **Abschnitt 3.3.1** beschrieben, wurden einige Versuche an geschliffenen bzw. ungeschliffenen Probenoberflächen durchgeführt. In **Abbildung 4-23 (a)** werden die Messwerte der unterschiedlichen Oberflächen grafisch dargestellt. Das ermittelte durchschnittliche Ruhepotential  $U_0$  beträgt für die ungeschliffene -63 mV und für die geschliffene Probe -309 mV (vgl. **Abbildung 4-23 (b)**).

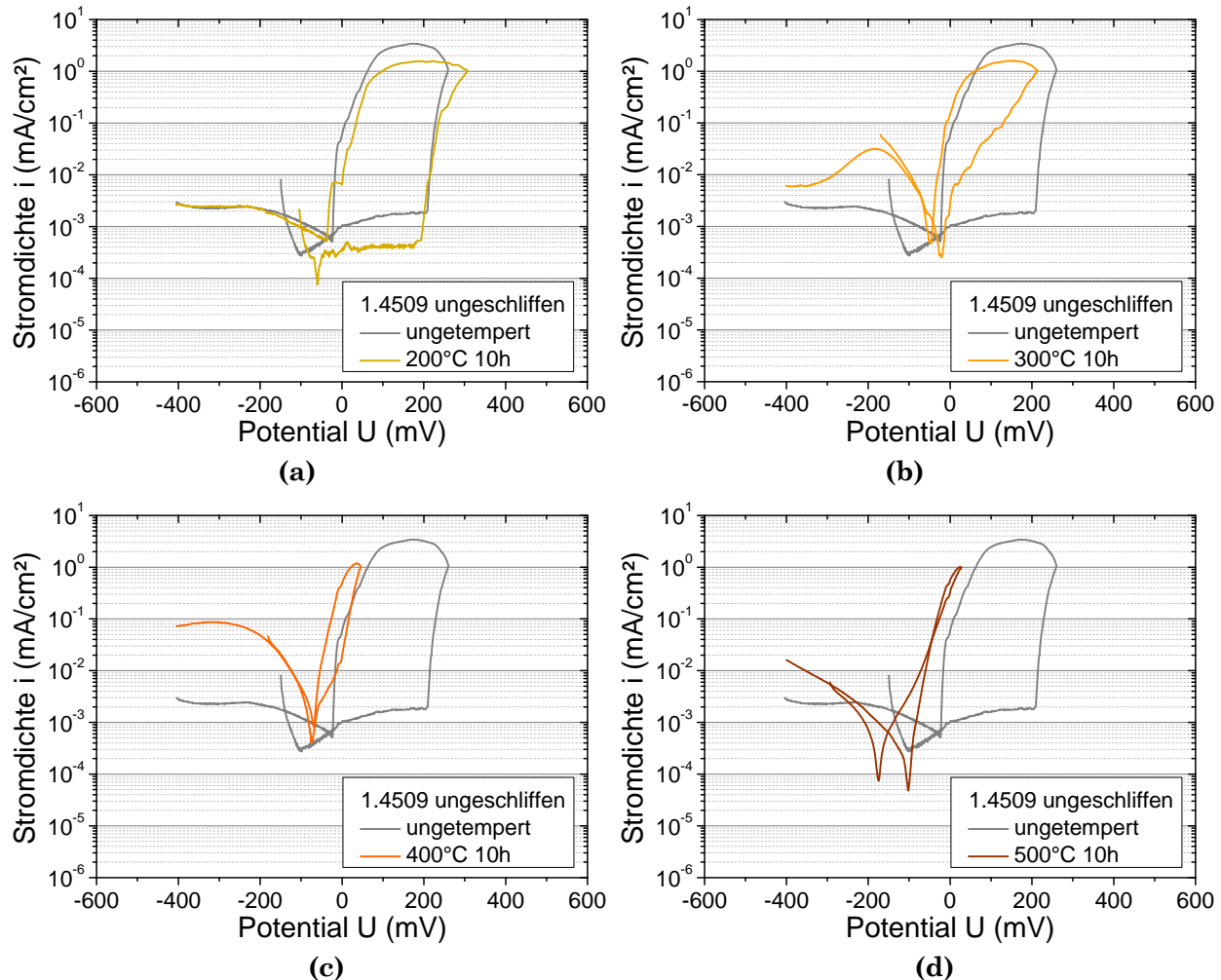


**Abbildung 4-23:** Gegenüberstellung der (a) I-U-Kurven und (b) Ruhepotentiale ungetemperter 1.4509 Proben: ungeschliffen bzw. 2D-Lieferzustand (durchgehend) und 220-grit geschliffen (gestrichelt)

Die Werte der ermittelten Ruhepotentiale  $U_0$  unterscheiden sich von den Werten, die aus den I-U-Kurven abgelesen werden können (dynamisches Ruhepotential, Übergang kathodischer zur anodischen Stromdichte). Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich durch die bereits erfolgte Polarisation die Probenoberfläche verändert hat und demnach nicht mehr identisch mit der vor der Polarisation ist. Beim Vergleich der unterschiedlichen Oberflächenzustände fällt neben der deutlichen Verschiebung von  $U_0$  – die ungeschliffene Probe ist signifikant edler (hier  $\Delta = 246$  mV) –, zusätzlich auf, dass die Passivstromdichten (zwischen Übergang vom Ruhepotential  $U_0$  und Durchbruchpotential  $U_d$ ) sich um eine Größenordnung unterscheiden, was mit dem edleren  $U_0$  einhergeht. Sowohl das Durchbruchpotential als auch das Repassivierungspotential unterscheiden sich kaum. Die ungeschliffene Probe weist nach der Repassivierung einen ruhigeren Stromverlauf im kathodischen Bereich auf. Da die ungeschliffenen Proben im Lieferzustand einer vorangegangenen Beizbehandlung unterzogen wurden, kann dieses stabilere Verhalten sowohl im Passivstrombereich wie auch im kathodischen Bereich auf eine unterschiedlich gut ausgeprägte Passivschicht zurückgeführt werden.

### Wirkung der Auslagerungstemperatur (ungeschliffen)

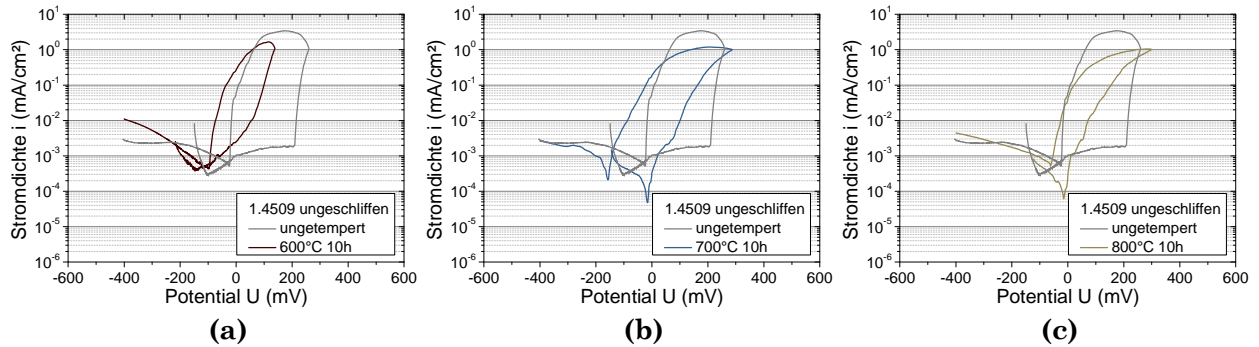
Die Verläufe der I-U-Kurven temperatúrausgelagerter Proben verändern sich signifikant verglichen mit den ungetemperten Proben. In **Abbildung 4-24** sind die I-U-Kurven der 200 °C bis zu 500 °C getemperten Proben abgebildet.



**Abbildung 4-24:** Gegenüberstellung der I-U-Kurven einer ungetemperten mit den 10 h bei (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C bzw. (d) 500 °C ausgelagerten 1.4509 Proben {ungeschliffen}

Während sowohl die ungetemperte als auch die bei 200 °C ausgelagerte Probe noch deutlich einen Passivbereich ausbilden, verändern sich die Charakteristika der I-U-Kurven der höher getemperten Proben deutlich. Nach Durchfahren des dynamische Ruhepotentials  $U_0$  bildet sich kein Passivbereich mehr aus, sondern die Proben scheinen sofort in einen aktiven mit dem Potential ansteigenden Auflösungszustand überzugehen. Dafür spricht auch die Tatsache, dass nach Erreichen der Umkehrstromdichte und der darauffolgenden Potentialumkehr die Proben schneller mit einer Abnahme der Stromdichte (bei 300 °C noch nicht so deutlich, wie bei 400 °C und 500 °C Auslagerungstemperatur) reagieren.

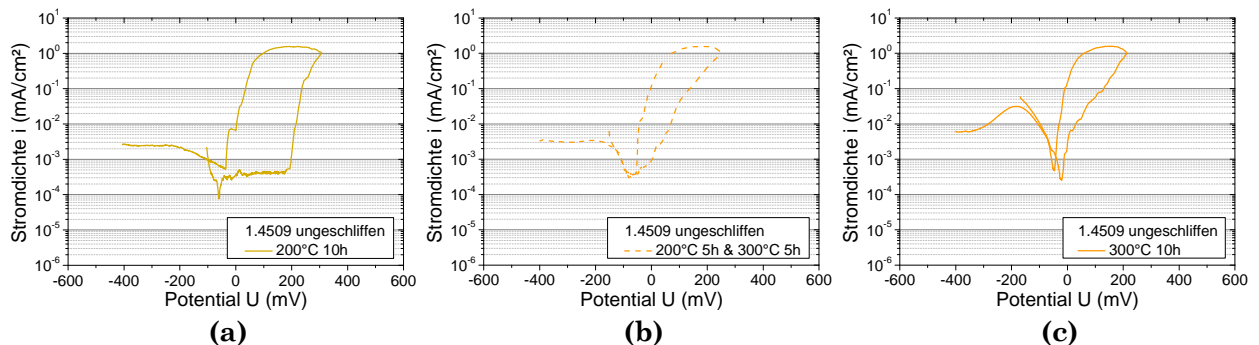
Da die Tendenz des steigenden  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisses sich bei 500 °C Proben noch nicht in einer Verbesserung im Korrosionsverhalten gezeigt hat, wurden zusätzlich Proben nach einer Temperaturlagerung von 10 h bei 600 °C, 700 °C und 800 °C gemessen, deren Ergebnisse verglichen mit dem ungetemperten Ausgangszustand in **Abbildung 4-25** zu sehen sind.



**Abbildung 4-25:** Gegenüberstellung der I-U-Kurven einer ungetemperten mit den 10 h bei (a) 600 °C, (b) 700 °C bzw. (c) 800 °C ausgelagerten 1.4509 Proben {ungeschliffen}

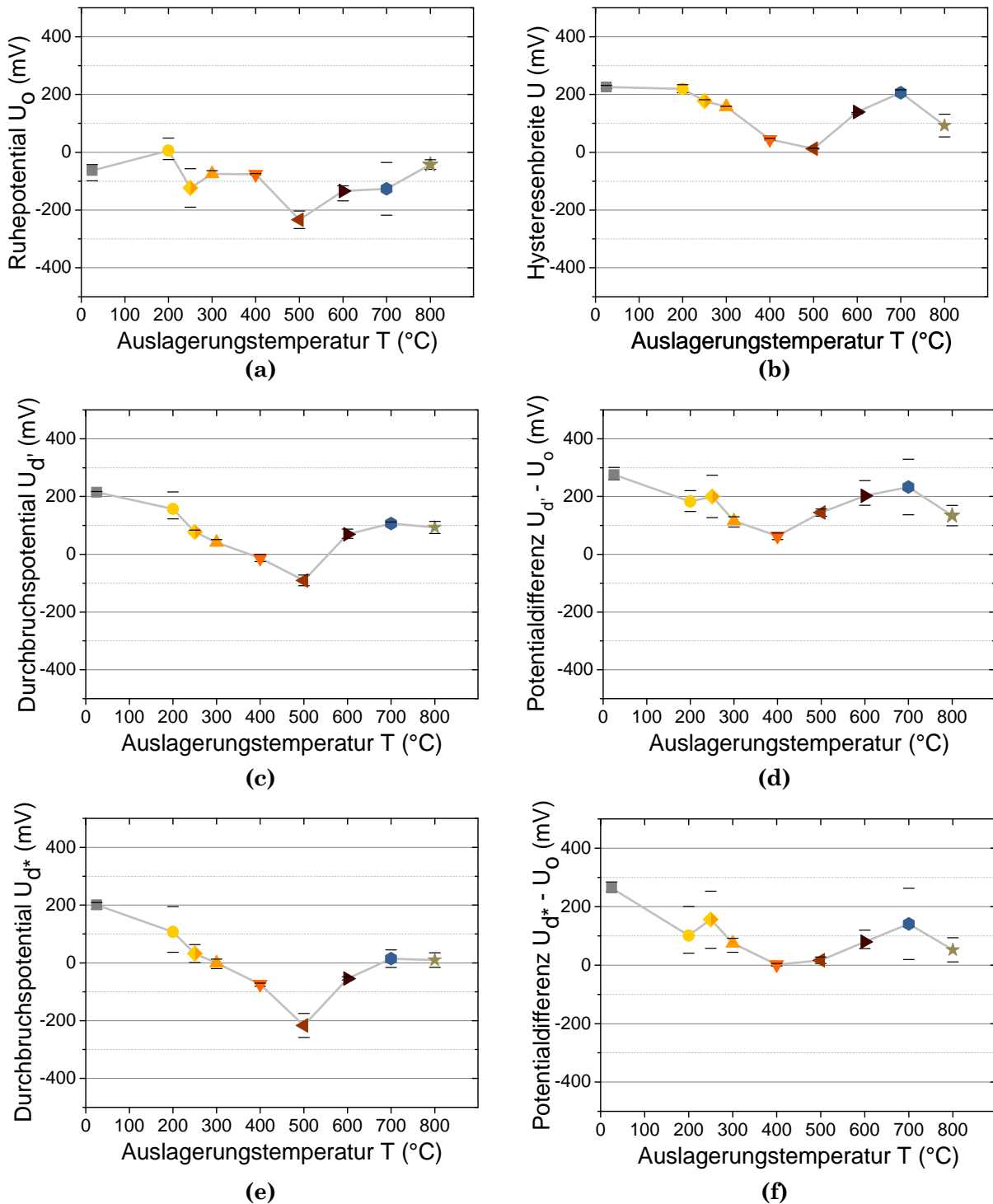
Während die 500 °C getemperten Proben keine ausgeprägte Hysterese mehr aufweisen, bilden die höher getemperten Proben wieder eine deutlichere Hysterese aus, obwohl sich nach wie vor kein Passivstrombereich einstellt. Die charakteristischen Potentiale verschieben sich alle in Richtung höherer Werte. Die bei 700 °C **(b)** bzw. 800 °C **(c)** ausgelagerten Proben weisen bis zum Erreichen der Umkehrstromdichte nahezu identische I-U-Kurven auf. Die 800 °C getemperte Probe reagiert schneller auf die Potentialumkehr mit einer Abnahme des anodischen Stroms.

Bei einem weiteren Auslagerungsversuch wurde nach der Hälfte der Auslagerungszeit die Temperatur von 200 °C auf 300 °C erhöht. Verglichen wird das Ergebnis dieser Probe in **Abbildung 4-26** mit der 10 h bei 200 °C **(a)** bzw. 300 °C **(c)** ausgelagerten Probe. Die bei 200 °C und 300 °C **(b)** ausgelagerte Probe weist einen mit der 300 °C ausgelagerten Probe vergleichbaren Verlauf auf. Die Probe bildet keinen Passivbereich aus.



**Abbildung 4-26:** Gegenüberstellung der I-U-Kurven einer für 10 h bei (a) 200 °C bzw. (c) 300 °C ausgelagerten mit einer die (b) 5 h bei 200 °C und weitere 5 h bei 300 °C ausgelagerten 1.4509 Probe {ungeschliffen}

Um die Ergebnisse der I-U-Kurven verschiedener Proben besser untereinander vergleichen zu können, werden im Folgenden unterschiedliche Auswerteparameter hinsichtlich ihrer Aussagekraft diskutiert. In **Abbildung 4-27** sind charakteristische Kennwerte der I-U-Kurven aller bisher durchgeführten Polarisationsversuche in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur vergleichend gegenübergestellt. Die Proben, die bei 200 °C und 300 °C ausgelagert wurden, sind unter „250 °C“ zu finden.



**Abbildung 4-27:** Auswertung der I-U-Kurven unbehandelter 1.4509 Proben hinsichtlich (a) Ruhepotential  $U_o$ , (b) Hysteresenbreite  $U$ , (c) Durchbruchpotential  $U_{d'}$ , (d) Potentialdifferenz  $U_{d'} - U_o$ , (e) Durchbruchpotential  $U_{d*}$ , (f) Potentialdifferenz  $U_{d*} - U_o$  {ungeschliffen}

- (a) Das Ruhepotential  $U_o$  wird über den Mittelwert der letzten 10 min der Ruhepotentialmessung unmittelbar vor der Polarisierung gemessen. Dieser Parameter gibt die Materialeigenschaft der Arbeitselektrode hinsichtlich dieses Korrosionssystems (Probe und Elektrolyt) wieder.
- (b) Die maximale Breite der Hysterese (Hysteresenbreite) lässt Rückschlüsse auf die Ausprägung des Lochangriffs zu. Je breiter die Hysterese ist, desto ausgeprägter sind die entstandenen Löcher.

Ein klassischer Parameter zur Auswertung von I-U-Kurven stellt die Ermittlung des Durchbruchpotentials  $U_d$  dar. Bildet sich ein Passivbereich aus, wird jenes Potential, bei welchem ein signifikanter Stromanstieg festgestellt wird, als Durchbruch definiert. Da bei den vorliegenden Messungen nur wenige Proben einen Passivbereich ausbilden, muss eine abgewandelte Definition für das Durchbruchpotential, die von der bekannten Methodik in der Literatur [151] abweicht, ermittelt werden. Im Folgenden werden zwei Ansätze  $U_d'$  (c) und  $U_{d*}$  (e) verfolgt.

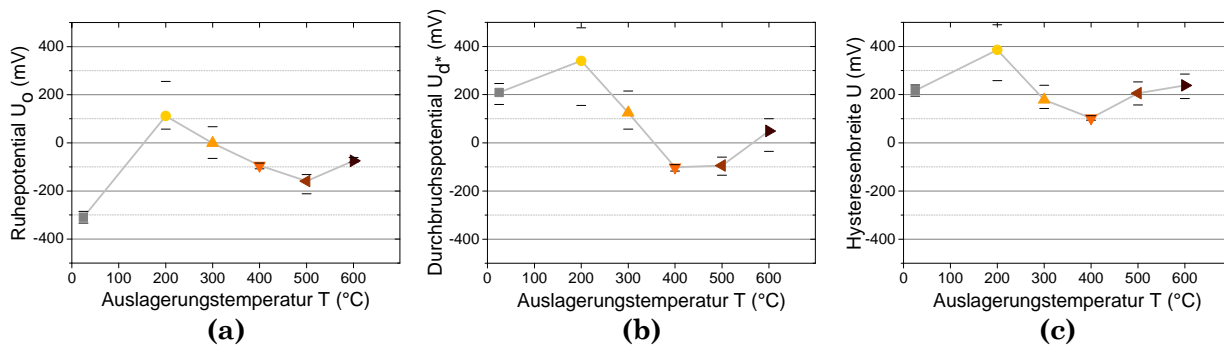
- (c) Durchbruchpotential  $U_d'$ : Ähnlich der Umkehrstromdichte wird eine „Durchbruchstromdichte“ von  $0.01 \text{ mA/cm}^2$  festgelegt, deren Passieren als Durchbruch der Passivschicht definiert wird. Das Bestimmen einer beliebigen Stromdichte als Durchbruch scheint jedoch sehr willkürlich.
- (d) Potentialdifferenz  $U_d' - U_o$ : Die Potentialdifferenz zwischen dem Durchbruchpotential  $U_d'$  und dem Ruhepotential  $U_o$  beschreibt den passiven, stabilen Bereich der Probe.
- (e) Durchbruchpotential  $U_{d*}$ : Bildet sich kein Passivbereich aus, gilt der Übergang von kathodischer zu anodischer Stromdichte, also das dynamische Ruhepotential, als Durchbruch, da der Stromverlauf direkt in einen stetig ansteigenden Auflösungsstrom übergeht.
- (f) Potentialdifferenz  $U_{d*} - U_o$ : Wie (d) nur wurde  $U_{d*}$  entsprechend (e) definiert verwendet.

Neben dem Ruhepotential  $U_o$  (a) und der Hysteresenbreite  $U$  (b) soll ein weiterer Parameter ausgewählt werden, der die Änderungen in den Verläufen der I-U-Kurven am deutlichsten wiedergibt. Im direkten Vergleich nehmen die Durchbruchpotentiale  $U_d'$  (c) und  $U_{d*}$  (e) zunächst mit zunehmender Auslagerungstemperatur ab. Bei  $500^\circ\text{C}$  erreichen diese Werte ein Minimum. Die  $600^\circ\text{C}$  bzw.  $700^\circ\text{C}$  getemperten Proben zeigen wieder einen Anstieg der Durchbruchpotentiale. Diese Beobachtungen sind in der **Abbildung 4-27 (d)** und **(f)** nicht so deutlich herauszulesen, da das Korrosionssystem keine ausgeprägte Passivität der getemperten Oberflächen zulässt. Bei der Betrachtung von  $U_d'$  (c) und  $U_{d*}$  (e) ist der gleiche Trend zu beobachten, wobei die Ausprägung bei  $U_{d*}$  deutlicher ist,

außerdem wird die Ähnlichkeit der I-U-Kurven der bei 300 °C und der bei 800 °C getemperten Proben klarer wiedergegeben.

### Wirkung der Auslagerungstemperatur (geschliffen)

Die gleichen Versuche wurden mit geschliffenen Probenoberflächen bei Auslagerungstemperaturen bis 600 °C durchgeführt (**Abbildung 4-28**).



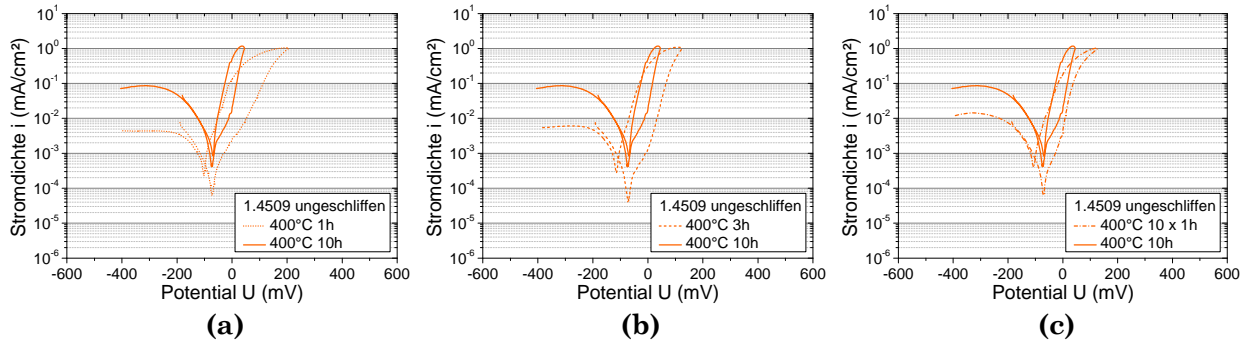
**Abbildung 4-28:** Auswertung der I-U-Kurven hinsichtlich (a) Ruhepotential  $U_o$ , (b) Durchbruchpotential  $U_d^*$  und (c) Hysteresenbreite  $U$  unbehandelter 1.4509 Proben in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur {geschliffen}

Die Ruhepotentiale  $U_o$  (**Abbildung 4-28 (a)**) der geschliffenen verglichen mit denen der ungeschliffenen Proben weisen grundsätzlich den gleichen Trend auf, wobei  $U_o$  für die ungetemperte Probe deutlich unedler ist als im ungeschliffenen Zustand, während die 200 °C bzw. 300 °C getemperten Proben zu edleren Potentialen verschoben sind. Die geschliffenen Proben weisen einen ausgeprägteren Trend auf, was gegebenenfalls auf die höhere Homogenität der Oberfläche im geschliffenen Zustand verglichen mit dem Lieferzustand zurückzuführen ist. Der signifikante Anstieg des Ruhepotentials  $U_o$  nach einer Temperatúrauslagerung bei 200 °C wird hier ausschließlich auf einen Oberflächeneffekt durch das vorangegangene Schleifen zurückgeführt.

Die Durchbruchpotentiale  $U_d^*$  (**Abbildung 4-28 (b)**) weisen im geschliffenen Zustand einen ähnlichen Verlauf auf wie die der ungeschliffenen Proben. Während für die ungetemperten Proben vergleichbare  $U_d^*$  ermittelt wurden, tendieren die getemperten Proben alle außer die 400 °C Proben (vergleichbare Werte) zu edleren Potentialen. Das Minimum erstreckt sich hier auf die 400 °C bzw. 500 °C ausgelagerten Proben, während im ungeschliffenen Zustand die 400 °C Proben noch deutlich edler sind als die 500 °C Proben. Diese Verschiebung zu einer niedrigeren Temperatur wird nochmals durch die Auswertung der Hysteresenbreite bestätigt.

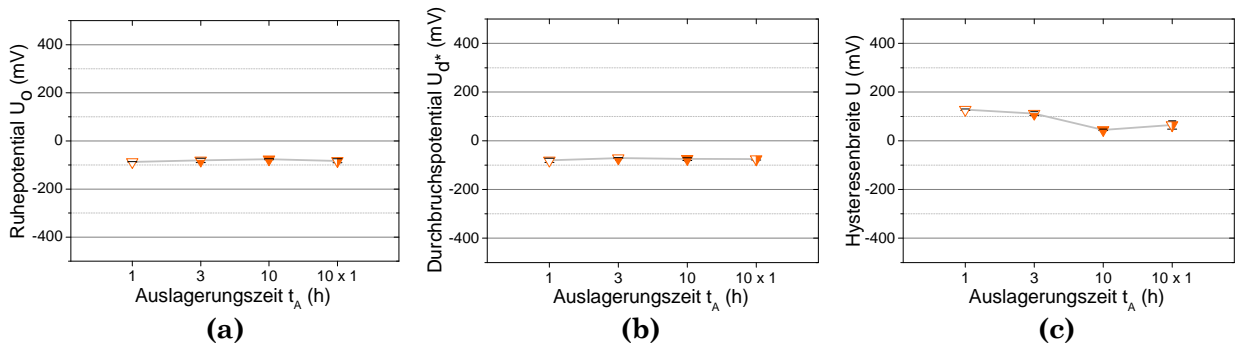
### Wirkung der Auslagerungszeit

Der Einfluss der Auslagerungszeit auf den Verlauf der I-U-Kurven wurde wie bei den XPS-Untersuchungen hier auch an 400 °C getemperten Proben untersucht. Die Auslagerungszeiten variieren zwischen 1 h, 3 h, 10 h und 10 x 1 h. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 4-29** grafisch dargestellt.



**Abbildung 4-29:** Gegenüberstellung der I-U-Kurven einer für (a) 1 h, (b) 3 h sowie (c) 10 x 1 h bei 400 °C ausgelagerten Proben; vergleichend wird immer eine für 10 h ausgelagerte Probe mit aufgeführt {ungeschliffen}

Die dazugehörige Auswertung der charakteristischen Potentiale ist in **Abbildung 4-30** aufgeführt.

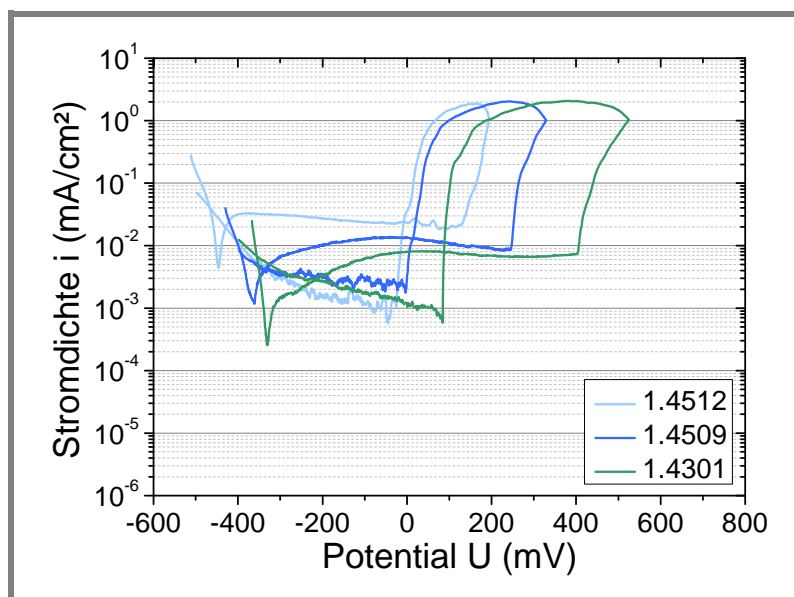


**Abbildung 4-30:** Vergleich von Proben bei Auslagerungszeiten von 1 h, 3 h, 10 h und 10 x 1 h an unbehandelten 1.4509 Proben; Aulagerungstemperatur: 400 °C; (a) Ruhepotential  $U_0$ , (b) Durchbruchpotential  $U_{d^*}$  und (c) Hysteresenbreite  $U$  {ungeschliffen}

Das Ruhepotential  $U_0$  (**Abbildung 4-30 (a)**) zeigt keine signifikanten Unterschiede. Da die Proben keinen Passivbereich ausbilden, entsprechen die Werte für  $U_{d^*}$  (**b**) den Werten für den Durchgang von kathodischer zu anodischer Stromdichte. Dieser Durchgang scheint wie  $U_0$  unbeeinflusst von der Auslagerungsdauer. Die Hysterese wird zunehmend schmaler (**c**), das heißt die Proben reagieren mit steigender Auslagerungszeit schneller auf die Potentialumkehr. Des Weiteren fällt auf, dass die Stromdichte der 1 x 10 h getemperten Probe im kathodischen Ast um etwa eine Größenordnung zu höheren Werten verschoben ist. Signifikante Unterschiede der verschiedenen Auslagerungszeiten sind allerdings nicht festzustellen, auch nicht bei den mehrfach ausgelagerten Proben.

### Legierungseinfluss

Alle elektrochemischen Untersuchungen, die an den unterschiedlichen Legierungen vorgenommen wurden, fanden an geschliffenen Oberflächen statt. Die mikroskopisch sehr unterschiedliche Erscheinung gab Anlass dazu, auf einen direkten Vergleich der Topografie der Oberflächen zu verzichten und stärker den Einfluss der unterschiedlichen Legierungselemente in den Vordergrund zu stellen. Zunächst erfolgt in **Abbildung 4-31** eine Gegenüberstellung der dynamischen Polarisierung von ungetemperten Proben.

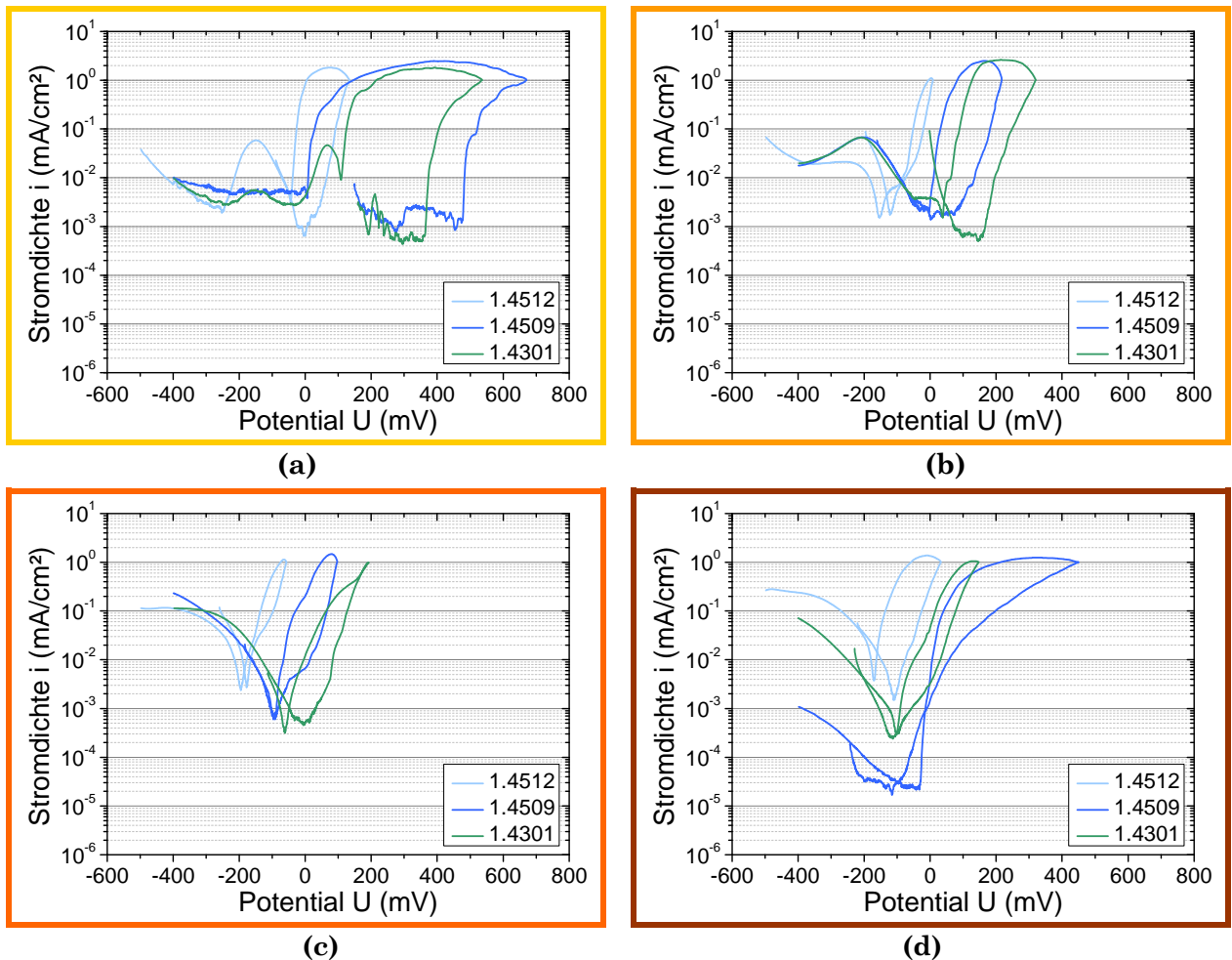


**Abbildung 4-31:** Gegenüberstellung der I-U-Kurven einer ungetemperten 1.4512 (hellblau), 1.4509 (blau) und 1.4301 (grün) Probe {geschliffen}

Aus der Lage der I-U-Kurven lässt sich folgende Reihenfolge für die Legierungen hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit ableiten:  $1.4512 < 1.4509 < 1.4301$ . Die Passivstromdichte wird zunehmend kleiner (niedrigere Niveaus),  $U_{a^*}$  verschiebt sich zu edleren Potentialen und die Hysteresenbreite nimmt zu. Eine ausgeprägtere Hysterese ist als Indiz für unterschneidende Löcher zu interpretieren und spricht somit für eine funktionstüchtigere Passivschicht. Durch den in **Abschnitt 2.2.2** beschriebenen „Deckeleffekt“ der Schicht kann angenommen werden, dass sich eine Lochform ausbildet, die zu einer stärkeren Aufkonzentration des Elektrolyten im Loch führt. Damit können die Löcher nach der Potentialumkehr noch länger stabil weiterwachsen. Demnach spricht hier die stärkere Neigung zu stabil weiterwachsenden Löchern für eine funktionstüchtigere Passivschicht.

Die I-U-Kurven der getemperten Proben sind in **Abbildung 4-32** dargestellt.

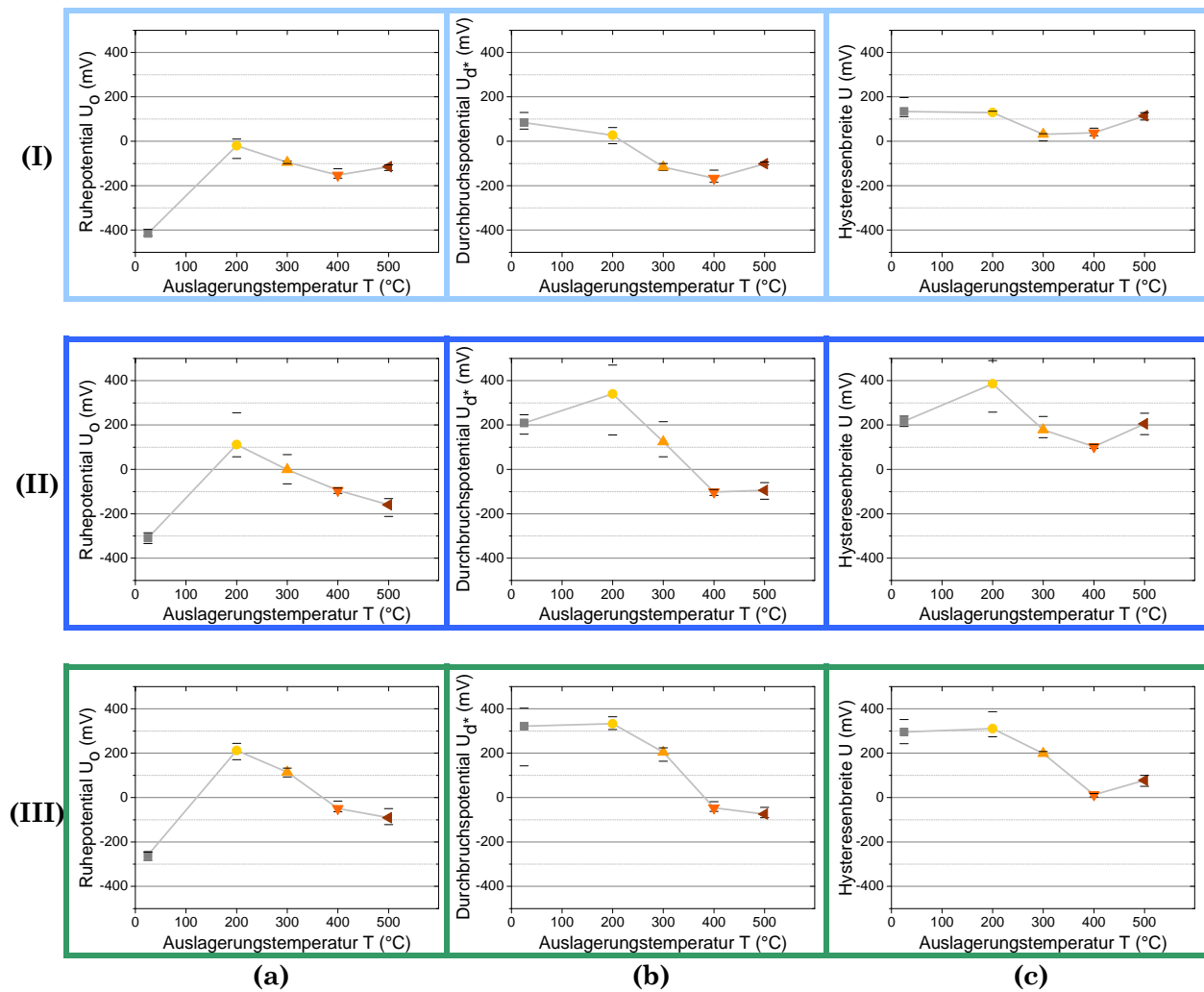




**Abbildung 4-32:** Gegenüberstellung der I-U-Kurven getemperter 1.4512 (hellblau), 1.4509 (blau) und 1.4301 (grün) Proben die jeweils für 10 h bei (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C bzw. (d) 500 °C ausgelagert wurden {geschliffen}

Zunächst fällt auf, dass nur die bei 200 °C bzw. 300 °C getemperten Proben einen Passivbereich (Ausnahme 1.4512) ausbilden. Bei einer Auslagerungstemperatur von 400 °C steigt die Stromdichte bei allen Proben mit zunehmender, anodischer Polarisierung stetig, d.h. ohne Ausbildung eines ausgeprägten Passivbereichs. Beim 1.4512 ist dieser Trend bereits bei 200 °C zu beobachten. Die Stahlgüte 1.4509 weist nach einer Auslagerung bei 500 °C wieder eine Tendenz zu einer Ausbildung eines Passivbereichs auf.

Die Reihenfolge, die sich für die Legierungen im ungetemperten Zustand ergibt ( $1.4512 < 1.4509 < 1.4301$ ), gilt entsprechend **Abbildung 4-32 (a) - (d)** nicht für alle Auslagerungstemperaturen, da die Polarisationskurven der 200 °C **(a)** und 500 °C **(d)** getemperten 1.4509 Proben weiter rechts und somit edler liegen, als die der 1.4301 Proben. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass die Ergebnisse der bei 200 °C getemperten Proben, speziell bei 1.4509, stark streuen. Die Darstellung der charakteristischen Parameter ist in **Abbildung 4-33** zusammengefasst.



**Abbildung 4-33:** Auswertung der I-U-Kurven hinsichtlich (a) Ruhepotential  $U_o$ , (b) Durchbruchpotential  $U_{d^*}$  und (c) Hysteresenbreite  $U$  un behandelter Proben der Legierungen (I) 1.4512, (II) 1.4509 und (III) 1.4301 in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur {geschliffen}

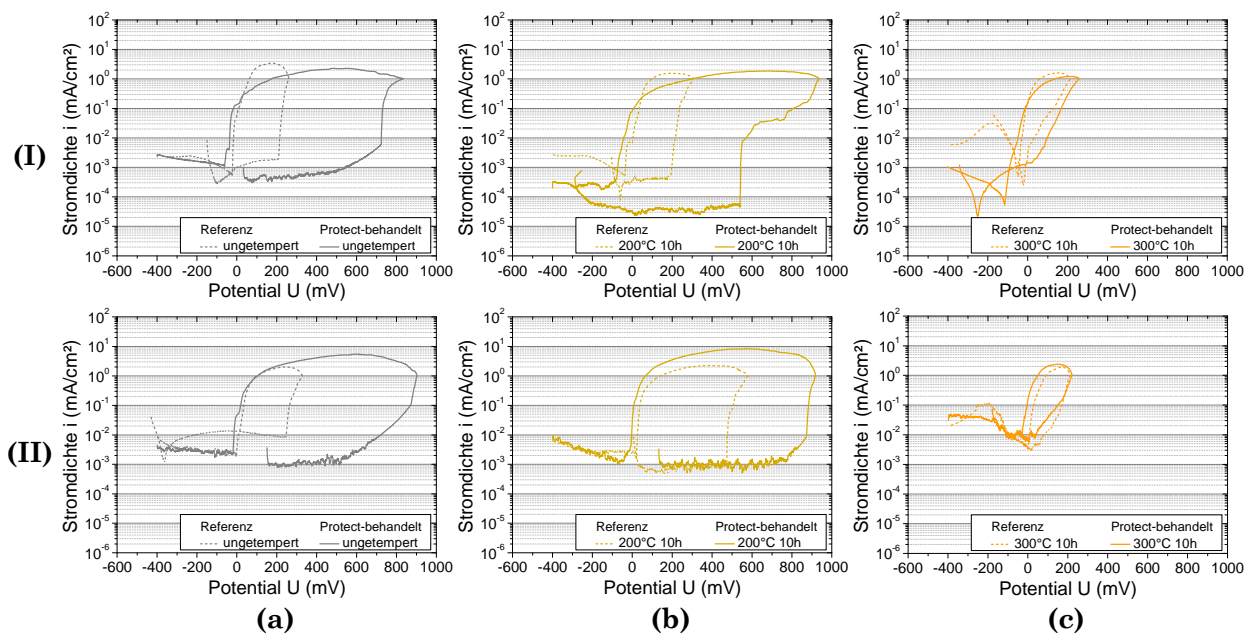
Der Trend von  $U_o$  über die Auslagerungstemperatur aufgetragen (a), verhält sich bei allen drei Legierungen nahezu gleich. Die ungetemperten Proben liegen jeweils auf dem niedrigsten Niveau, während die 200 °C getemperten Proben das höchste aufweisen. Mit zunehmender Auslagerungstemperatur nimmt  $U_o$  ab. 1.4512 weist als einzige Legierung einen Aufwärtstrend bei 500 °C ausgelagerten Proben auf.

Bei  $U_{d^*}$  (b) ist ein vergleichbarer Trend zu beobachten. Ein deutlicher Unterschied ist in der Lage der ungetemperten Proben, verglichen mit den 200 °C getemperten, zu erkennen. Außer bei 1.4509 liegen die Werte der ungetemperten Proben auf vergleichbarem Niveau mit denen der bei 200 °C getemperten Proben. Alle Legierungen erreichen bei 400 °C ein Minimum bzw. Werte vergleichbar mit den 500 °C Proben. Die Güten 1.4509 und 1.4301 weisen deutlich edlere Potentiale als 1.4512 auf, während untereinander keine signifikanten Unterschiede erkennbar sind.

Die Hysteresenbreite **(c)** zeigt beim Vergleich der Werte der 1.4509 und 1.4301 Proben bei den 200 °C, 400 °C bzw. 500 °C getemperten Proben deutlich höhere Werte für die 1.4509 Proben, was nicht den Erwartungen  $1.4512 < 1.4509 < 1.4301$  entspricht.

### 4.3.2 Protect®-behandelte Oberflächen

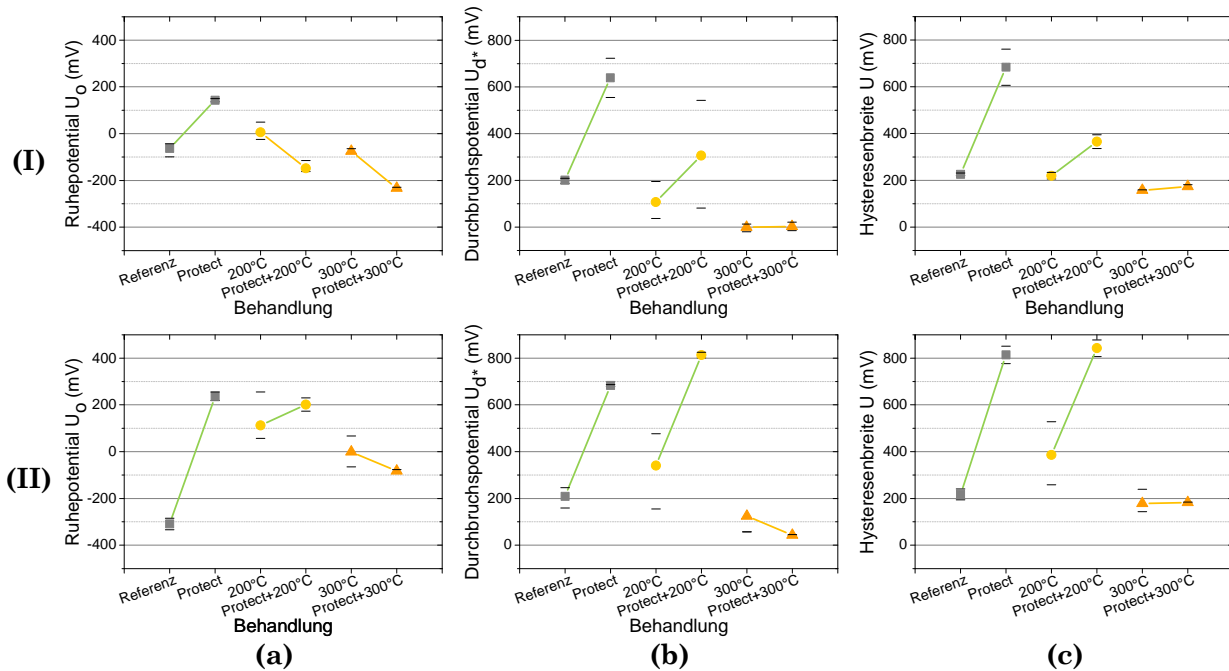
Bei der Protect®-Oberflächenbehandlung werden die Proben zunächst einer Beizbehandlung unterzogen und anschließend mit einer eisenaffinen Passivierungslösung behandelt. Diese Behandlung wurde an ungeschliffenen (**Abbildung 4-34 (I)**) und geschliffenen (**Abbildung 4-34 (II)**) 1.4509 Proben durchgeführt. Diese wurden anschließend bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert. Die entsprechenden Polarisationskurven sind in **Abbildung 4-34** jeweils einer unbehandelten Referenz vergleichend gegenübergestellt.



**Abbildung 4-34:** Gegenüberstellung der I-U-Kurven ungeschliffener (gestrichelt) und Protect®-behandelter (durchgezogen) 1.4509 Proben bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen (a) ungetempert, (b) 200 °C bzw. (c) 300 °C; (I) ungeschliffen und (II) geschliffen; (Daten von II nach [126])

Im ungetemperten Zustand verhalten sich sowohl die ungeschliffenen **(a-I)** als auch geschliffenen **(a-II)** Oberflächen der behandelten Proben signifikant korrosionsbeständiger als die der ungeschliffenen Referenzproben. Die geschliffenen und bei 200 °C ausgelagerten Proben **(b-II)** zeigen im Vergleich sämtlicher Messungen das höchste  $U_{d^*}$ . Bei 300 °C **(c)** geht dieser Optimierungseffekt verloren, und es ist hinsichtlich der Durchbruchpotentiale keine Verbesserung gegenüber den 300 °C getemperten Referenzproben zu vermerken.

Die charakteristischen Parameter der I-U-Kurven sind über die Auslagerungstemperatur in **Abbildung 4-35** zusammengestellt.



**Abbildung 4-35:** Auswertung der I-U-Kurven hinsichtlich (a) Ruhepotential  $U_0$ , (b) Durchbruchpotential  $U_{d^*}$  und (c) Hysteresenbreite  $U$  unbehandelter gegenüber Protect®-behandelter 1.4509 Proben in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur; (I) ungeschliffen und (II) geschliffen; die hinzugefügten Linien deuten den Trend an (grün: es werden höhere Potentiale durch die Behandlung erreicht; gelb: nahezu gleiche bzw. schlechtere Potentiale als ohne Behandlung)

Die Verbesserung durch die Behandlung ist bei den geschliffenen Proben **(II)** signifikanter als im ungeschliffenen Zustand. Proben, die höher als 200 °C getempert sind, weisen kaum mehr eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit auf. Im Gegenteil, es konnten sogar nachteilige Effekte, wie eine Abnahme des Ruhepotentials  $U_0$  **(a)**, im Vergleich zu den Referenz-Proben beobachtet werden.

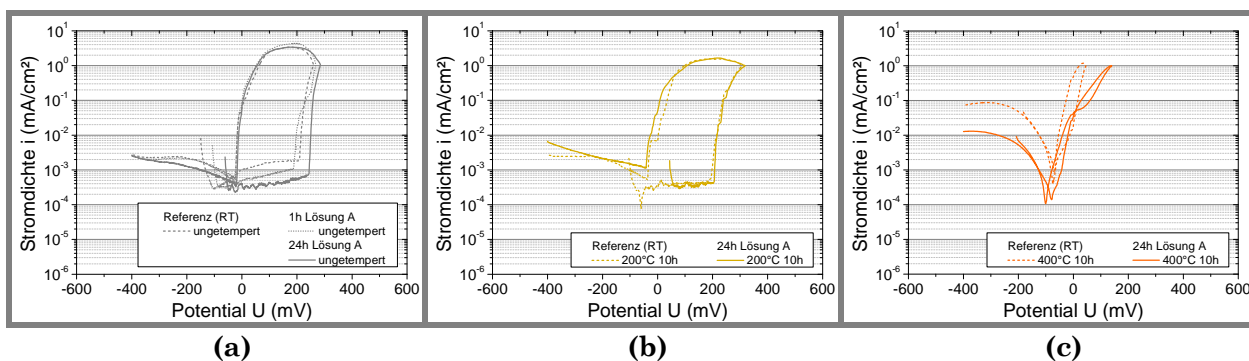
Da die Versuche spätestens bei 300 °C einen Einbruch der erhöhten Korrosionsbeständigkeit aufzeigen, wurde darauf verzichtet, Auslagerungsversuche bei höheren Temperaturen durchzuführen.

### 4.3.3 Zitronensäure-behandelte Oberflächen

Die Auslagerungsversuche in einem zitronensäurehaltigen Elektrolyt (Lösung A) wurden ausschließlich an ungeschliffenen Proben durchgeführt, da hier der Praxisbezug in den Vordergrund gestellt wurde. Als Ausgangszustand liegen drei unterschiedlich getemperte Probenoberflächen vor.

#### Ungetemperte Proben

Zunächst wurden Proben für 1 h bzw. 24 h in Lösung A ausgelagert und anschließend potentiodynamische Messungen durchgeführt. Desweiteren wurden an den 24 h in Lösung A ausgelagerten und anschließend für 10 h bei 200 °C bzw. 400 °C getemperten Proben ebenfalls I-U-Kurven aufgenommen. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 4-36** den unbehandelten gegenübergestellt.



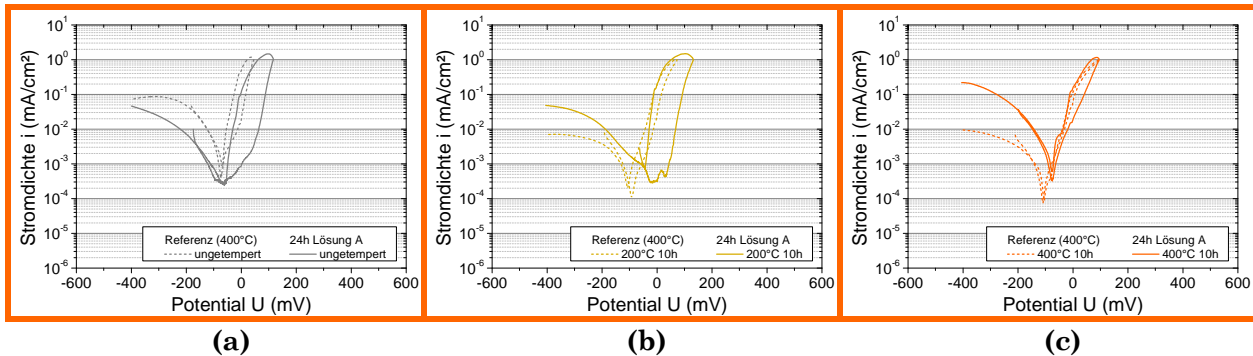
**Abbildung 4-36:** Gegenüberstellung der I-U-Kurven unbehandelter (Referenz) und in Lösung A ausgelagerter 1.4509 Proben; (a) unterschiedliche Auslagerungszeiten in Lösung A, (b) und (c) 24 h in Lösung A zzgl. anschließender Temperatúrauslagerung bei (b) 200 °C und (c) 400 °C

Durch das Auslagern für 1 h bzw. 24 h in Lösung A wird die Passivstromdichte deutlich niedriger. Da sich die Ergebnisse der 24 h ausgelagerten Probe deutlich von der unbehandelten Probe unterscheiden, wurden die weiteren Untersuchungen an 24 h ausgelagerten Proben durchgeführt. Die Kurvenverläufe der im Anschluss getemperten Zustände werden durch die Auslagerung in Lösung A nicht signifikant beeinflusst.

#### 400 °C getemperte Proben

Erst wurden die Proben 10 h bei 400 °C und anschließend für 24 h in Lösung A ausgelagert. Ein Teil der Proben wurde daraufhin direkt dynamisch polarisiert (**Abbildung 4-37 (a)**) und ein anderer Teil wurde abermals für 10 h bei 200 °C (**(b)**) bzw. 400 °C (**(c)**) ausgelagert und erst dann elektrochemischen Untersuchungen unterzogen. Als Referenz dienen 400 °C getemperte Proben. Wurden diese nur 1 x 10 h ausgelagert, werden sie als

Referenz ungetempert bezeichnet. Fand jedoch eine weitere Temperaturlagerung statt, sind diese als *Referenz 200 °C 10 h* bzw. *Referenz 400 °C 10 h* betitelt.

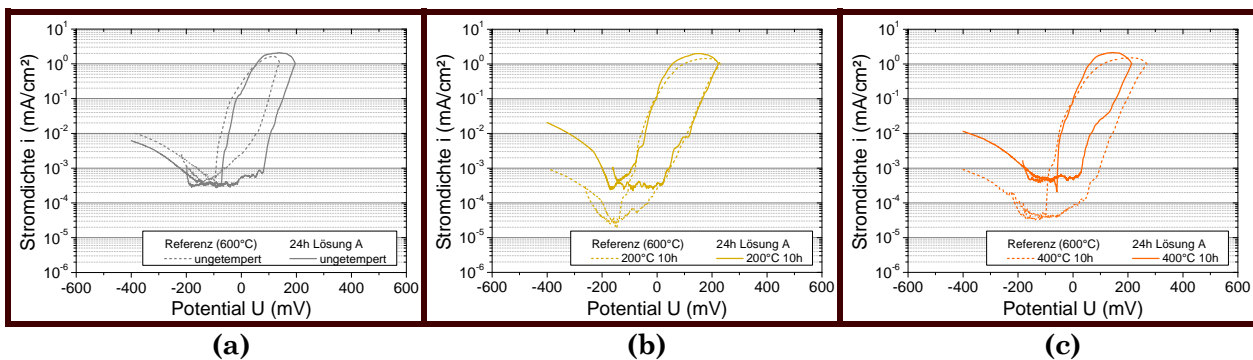


**Abbildung 4-37:** Gegenüberstellung der I-U-Kurven unbehandelter (Referenz) und in Lösung A ausgelagerter 1.4509 Proben, alle Proben wurden im ersten Schritt einmal für 10 h bei 400 °C ausgelagert; (a) ohne weitere Temperaturlagerung, (b) und (c) zzgl. anschließender Temperaturlagerung bei (b) 200 °C und (c) 400 °C

In (a) und (b) sind die Kurven der in Lösung A behandelten Proben zu etwas edleren Potentialen verschoben. Nach der abschließenden Temperaturlagerung bei 400 °C (c) ist kein Unterschied zwischen der unbehandelten und der behandelten Probe zu erkennen.

### 600 °C getemperte Proben

Hier wurden die Proben 10 h bei 600 °C getempert und anschließend ebenfalls in Lösung A ausgelagert. Die dazugehörigen Polarisationskurven sind in **Abbildung 4-38** zu finden.

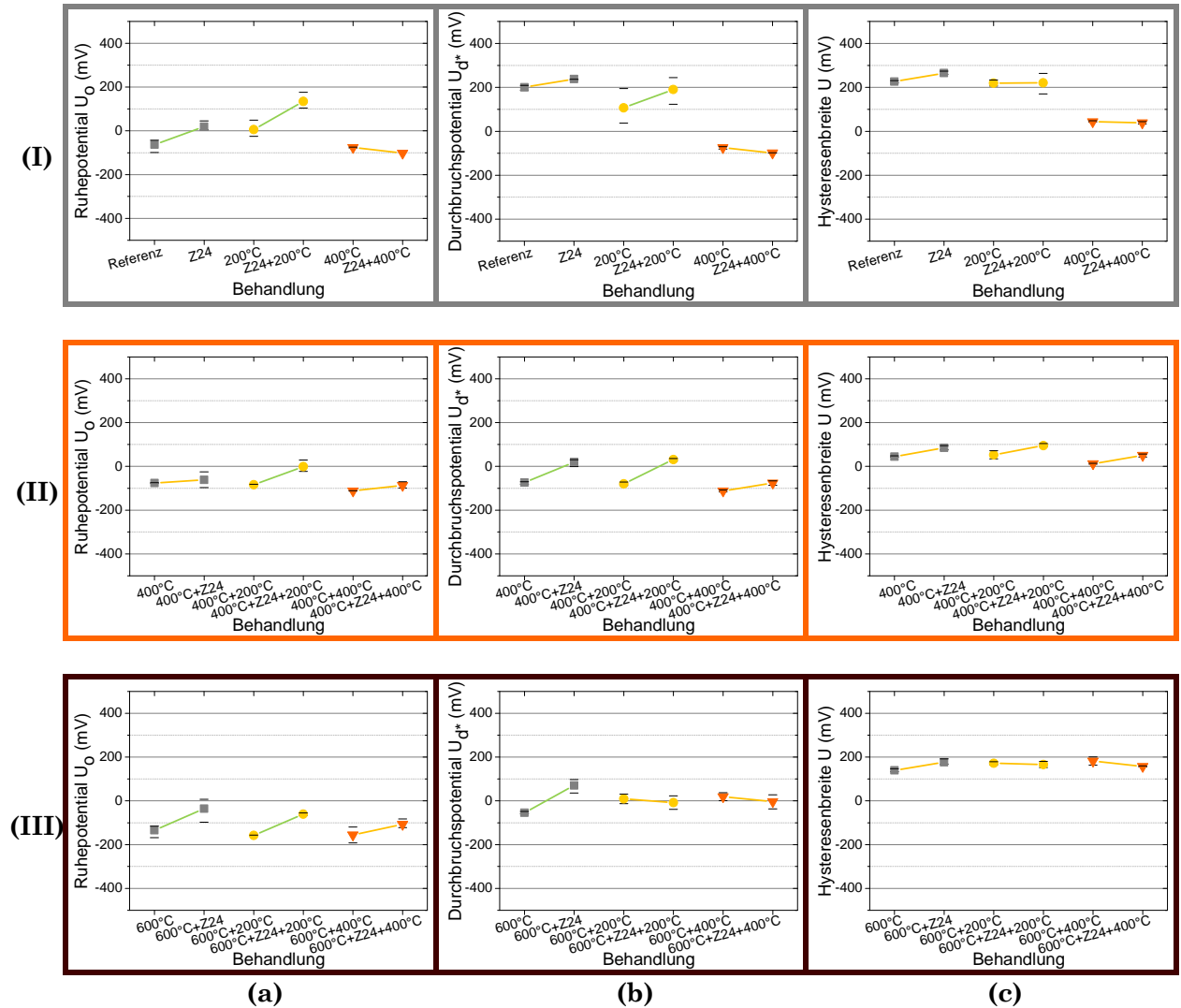


**Abbildung 4-38:** Gegenüberstellung der I-U-Kurven unbehandelter (Referenz) und in Lösung A ausgelagerter 1.4509 Proben, alle Proben wurden im ersten Schritt einmal für 10 h bei 600 °C ausgelagert; (a) ohne weitere Temperaturlagerung, (b) und (c) zzgl. anschließender Temperaturlagerung bei (b) 200 °C und (c) 400 °C

Die Auslagerung in Lösung A zeigt im ungetemperten Zustand (a) eine leichte Erhöhung des  $U_{d*}$ . Das zusätzliche Tempern der Referenz-Proben resultiert verglichen mit den in Lösung A ausgelagerten Proben ((a) und (b)) in einer Abnahme der Ruhestromdichte. Dies könnte auf eine ausgeprägtere Oxidschicht zurückzuführen sein.



Auch diese Ergebnisse wurden entsprechend ihrer Ruhepotentiale  $U_o$ , Durchbruchspotentiale  $U_d$  und Hysteresenbreiten  $U$  ausgewertet und in **Abbildung 4-39** dargestellt.



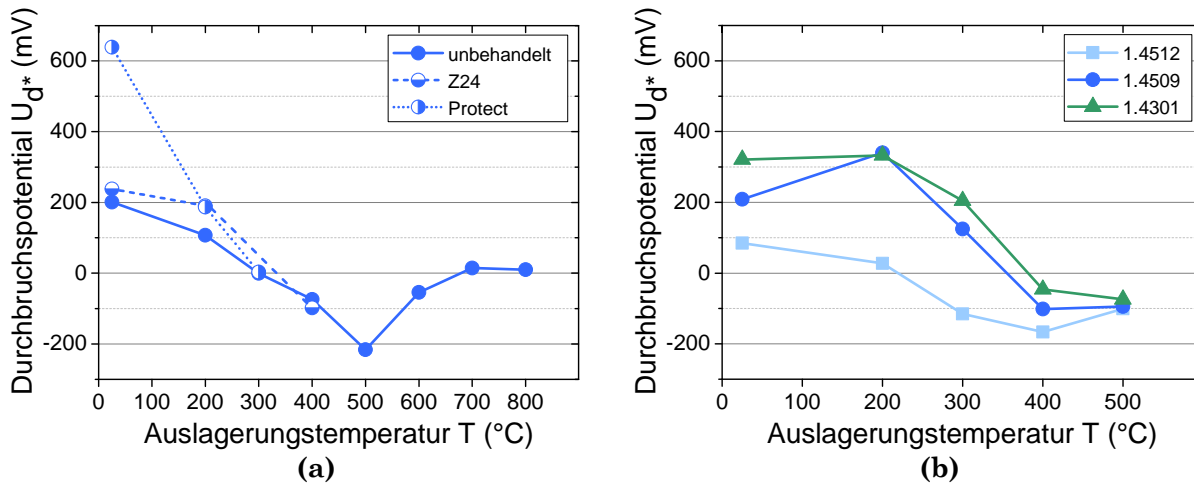
**Abbildung 4-39:** Auswertung der I-U-Kurven hinsichtlich (a) Ruhepotential  $U_o$ , (b) Durchbruchpotential  $U_d^*$  und (c) Hysteresenbreite  $U$  unbehandelter (Referenz) gegenüber in Lösung A ausgelagerter 1.4509 Proben in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur; Ausgangszustand: (I) ungetempert, (II) 400 °C bzw. (III) 600 °C getempert; die hinzugefügten Linien deuten den Trend an (grün: es werden höhere Potentiale durch die Behandlung erreicht; gelb: nahezu gleiche bzw. schlechtere Potentiale als ohne Behandlung)

Bei der Betrachtung der einzelnen Potentiale fällt auf, dass positive Trends der behandelten Proben zu höheren Potentialen eher bei den Ruhepotentialen zu beobachten sind. Allerdings handelt es sich im Allgemeinen um sehr geringe Verbesserungen.

Auch bei diesen Behandlungen kann eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit nicht für höhere Auslagerungstemperaturen aufrecht erhalten werden.

### 4.3.4 Überblick

Die elektrochemischen Ergebnisse können hinsichtlich der Lage der Durchbruchpotentiale entsprechend **Abbildung 4-40** zusammengefasst werden. Die Ergebnisse werden unterteilt in **(a)** ungeschliffene (Praxisbezug) und **(b)** geschliffene Oberfläche (Legierungseinfluss) dargestellt.



**Abbildung 4-40:** Zusammenfassung der ermittelten Durchbruchpotentiale  $U_{d^*}$  (a) ungeschliffener und (b) geschliffener 1.4509 Proben

Generell kann festgehalten werden, dass das Durchbruchpotential  $U_{d^*}$  zunächst mit zunehmender Auslagerungstemperatur abnimmt und im ungeschliffenen bei 500 °C bzw. im geschliffenen Zustand bei 400 °C ein Minimum erreicht. Bei einer weiteren Erhöhung der Auslagerungstemperatur beginnt das Durchbruchpotential wieder zu steigen. Die geschliffenen Proben weisen bei gleicher Temperatúrauslagerung höhere Durchbruchpotentiale auf als die ungeschliffenen. Eine Ausnahme bildet hier der ungetemperte und 400 °C getemperte Oberflächenzustand.

Durch eine Protect®-Behandlung kann das Durchbruchpotential zunächst deutlich erhöht werden, allerdings verliert die Verbesserung bei einer Auslagerung bei 300 °C seine Wirkung. Die Auslagerung in Lösung A hat zwar einen Einfluss auf das Ruhepotential aber das Durchbruchpotential bleibt nahezu unbeeinflusst.

Um das Ergebnis der potentiodynamischen Untersuchungen genauer zu analysieren und eine Aussage bezüglich der Korrosionsbeständigkeit treffen zu können, wird der bei den Messungen entstandene Korrosionsangriff im nachfolgenden Abschnitt ausgewertet.

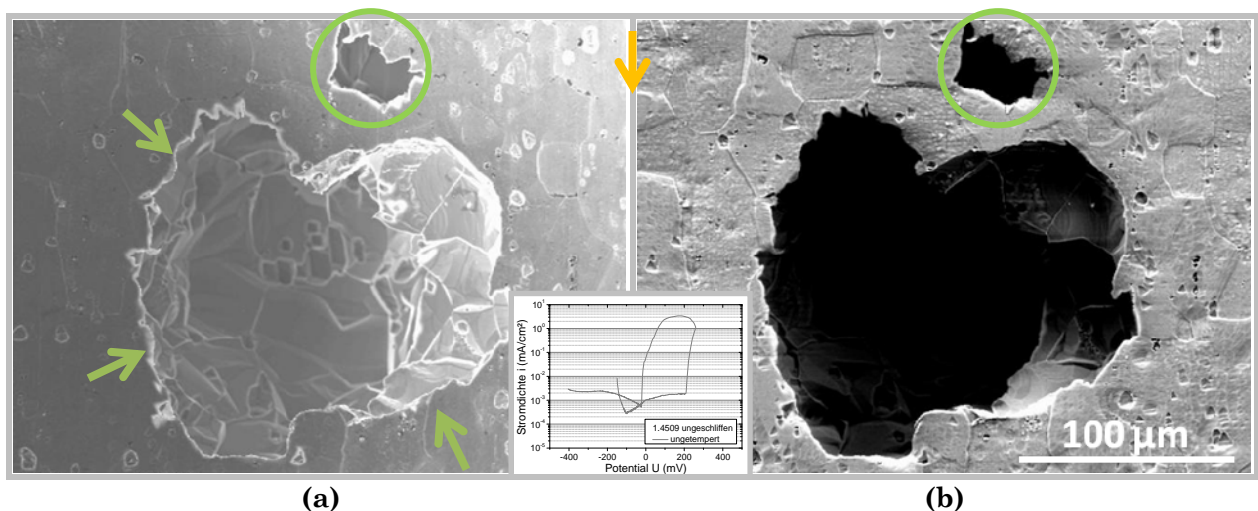


## 4.4 Lochcharakterisierung

Bei der Begutachtung der ersten Proben nach den potentiodynamischen Tests fiel auf, dass sich die Lochformen teilweise deutlich unterscheiden. Die Proben wurden nach statistischen Gesichtspunkten bezogen auf Lochanzahl, -tiefe und -form mit Hilfe eines Auflichtmikroskops ausgewertet.

### 4.4.1 Unbehandelte Proben

Zunächst gilt es, den Korrosionsangriff einer ungetemperten Probe zu charakterisieren. In **Abbildung 4-41** ist eine REM-Aufnahme eines Lochs einer 1.4509 Probe nach Durchlaufen einer potentialdynamischen Messung zu sehen. Die Probe hing senkrecht (entsprechend dem orangefarbenen Pfeil) im Elektrolyt.

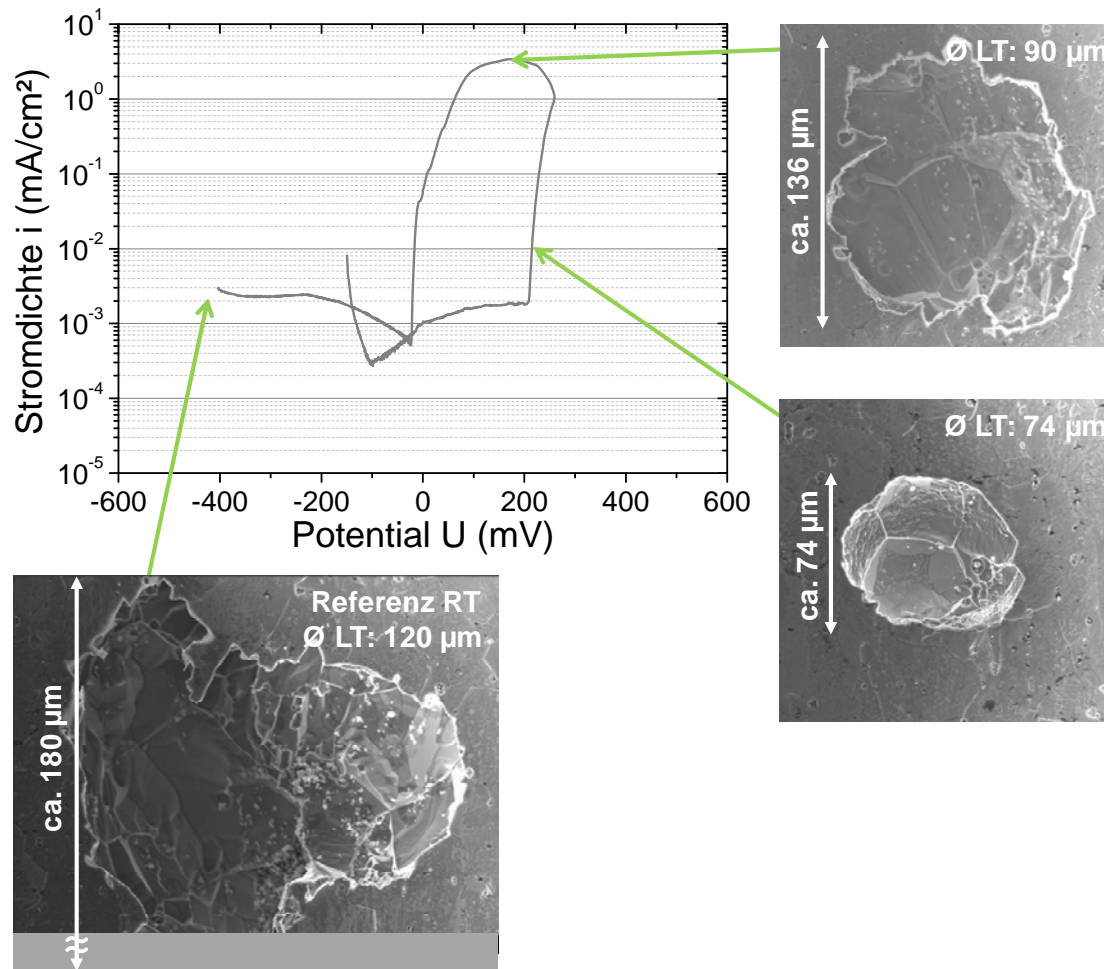


**Abbildung 4-41:** REM-Aufnahme (20 kV) des Korrosionsangriffs einer ungetemperten 1.4509 Probe nach Durchlauf einer I-U-Kurve; (a) Inlens-SE-Detektor und (b) Outlens-SE-Detektor; gelber Pfeil: Ausrichtung der Probe im Elektrolyt; grüne Pfeile: Unterschneidungen; grüner Kreis: einbrechende Oberfläche {ungeschliffen}

Dieses Loch weist eine für den ungetemperten Zustand charakteristische Lochform auf. Dass es sich hier nicht um eine Mulde handelt, ist an den mit grünen Pfeilen gekennzeichneten Bereichen überstehender Lochränder zu erkennen. Außerdem sind häufig Unterfressungen der Oberfläche durch das „Einbrechen“ (grüner Kreis) der Oberfläche zu erkennen. Diese Einbrüche befinden sich in direkter Nähe der Löcher.

Es wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Proben kurz nach Erreichen des Durchbruchpotentials  $U_{d*}$  bzw. der Umkehrstromdichte  $i_u$  aus dem Elektrolyt geholt und gereinigt wurden, um die Form des Korrosionsangriffs und dessen Stadien während der dynamischen Polarisierung mittels REM und Auflichtmikroskop zu dokumentieren und zu

vermessen. In **Abbildung 4-42** sind charakteristische Löcher dargestellt, die einen durchschnittlichen Lochdurchmesser und eine typische Form aufweisen. Die jeweiligen durchschnittlichen Lochdurchmesser und -tiefen sind in den einzelnen Grafiken angegeben.

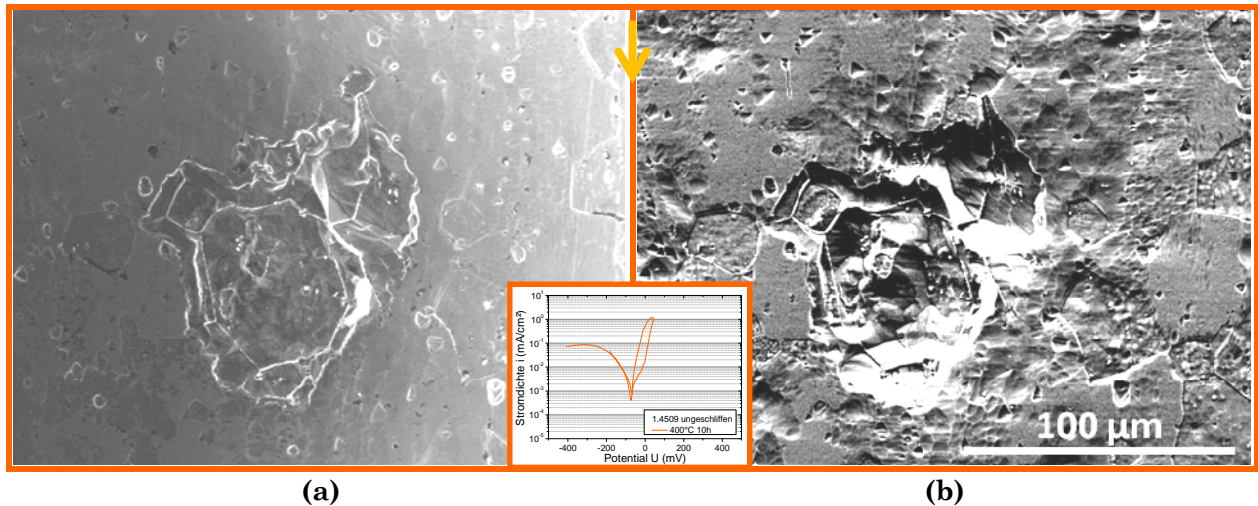


**Abbildung 4-42:** Charakterisierung des Korrosionsangriffs während der Polarisierung mittels REM-Aufnahmen (20 kV, Inlens-SE-Detektor) ungetempelter 1.4509 Proben, abgebildet werden charakteristische Löcher mit den entsprechenden durchschnittlichen Lochtiefen (LT) und Lochdurchmessern {ungeschliffen}

Sowohl die Lochtiefe LT als auch der Lochdurchmesser nehmen im Verlauf der Messung zu. Nach einem abgeschlossenen Polarisationsversuch weisen die Löcher einen mehr als doppelt so großen Durchmesser auf als die nach Erreichen von  $U_{d*}$ . Kurz nach  $U_{d*}$  bei etwa  $0.01 \text{ mA/cm}^2$  erreichen die Löcher bereits eine Lochgröße, bei der nicht mehr auf den Initiierungsort (wie z.B. eine Ausscheidung) geschlossen werden kann.

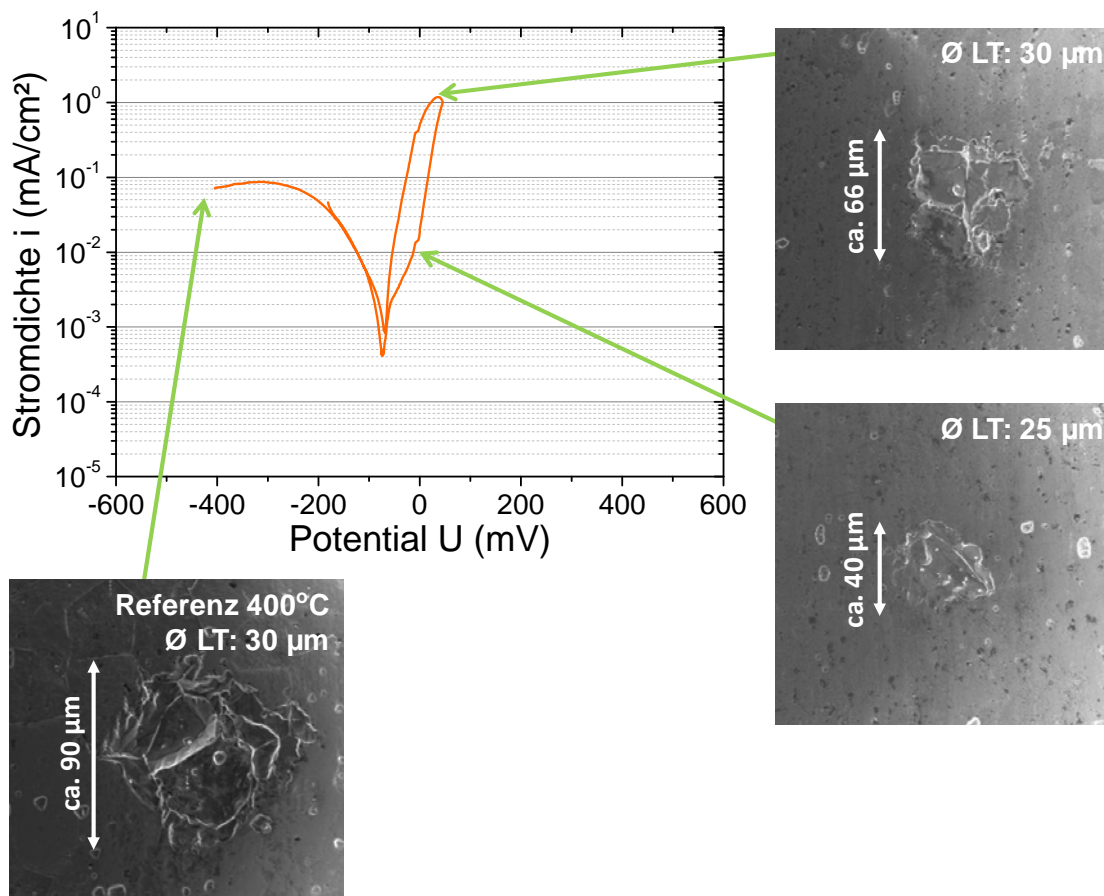
#### Wirkung der Auslagerungstemperatur (ungeschliffen)

Hierfür wurden exemplarisch für den getemperten Zustand  $400^\circ\text{C}$  ausgelagerte Proben untersucht. Die Ergebnisse sind entsprechend der bisherigen Darstellung in **Abbildung 4-43** und **Abbildung 4-44** aufgeführt.



**Abbildung 4-43:** REM-Aufnahme (20 kV) des Korrosionsangriffs einer 10 h bei 400 °C getemperten 1.4509 Probe nach Durchlauf einer I-U-Kurve; (a) Inlens-SE-Detektor und (b) Outlens-SE-Detektor; orangefarbener Pfeil: Ausrichtung der Probe im Elektrolyt {ungeschliffen}

Auffällig ist, dass sich die Lochform von einem unterschneidenden Charakter im ungetemperten Zustand hin zu einem muldenförmigen nahezu flächigen Angriff im getemperten gewandelt hat. Die Löcher werden flacher und erreichen deutlich kleinere Lochdurchmesser.



**Abbildung 4-44:** Charakterisierung des Korrosionsangriffs während der Polarisation mittels REM-Aufnahmen (20 kV, Inlens-SE-Detektor) einer 400 °C 10 h getemperten 1.4509 Probe, abgebildet werden charakteristische Löcher mit den entsprechenden durchschnittlichen Lochtiefen (LT) und Lochdurchmessern {ungeschliffen}

Nach Erreichen von  $i_u$  haben die Löcher bereits ihre maximale Lochtiefe erreicht und bis zum Abschluss der Polarisation nimmt nur noch der Lochdurchmesser zu. Hierbei kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine maximale Lochtiefe bereits nach Erreichen von  $U_d^*$  erreicht wird, da beim lichtmikroskopischen Ausmessen von Lochtiefen eine Reproduziergenauigkeit des Messergebnisses von etwa  $\pm 10 \%$  ermittelt wurde.

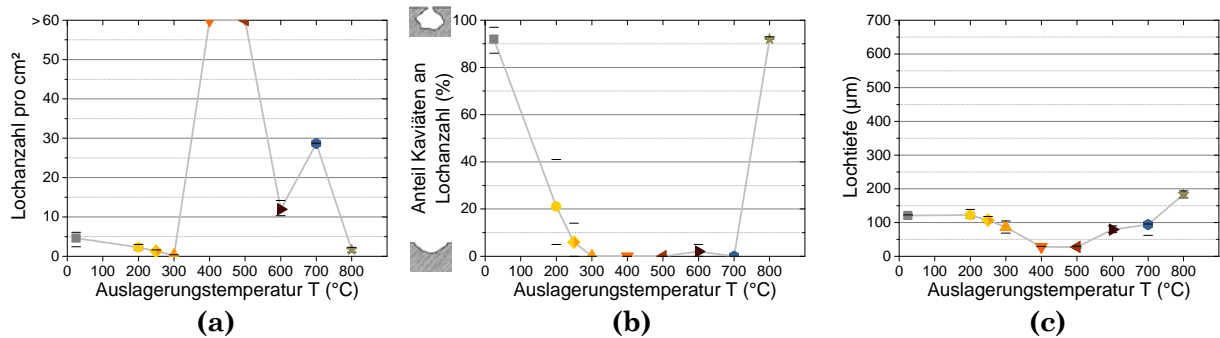
Bevor die Auswertung der potentiodynamisch polarisierten Proben erfolgt, gilt es die Bedeutung der einzelnen Parameter zu beschreiben.

*Lochanzahl:* Je mehr Löcher auftreten, umso mehr Schwach-/Fehlstellen weist die Oberfläche auf. Eine Zunahme in der Lochanzahl geht also mit der Abnahme der Korrosionsbeständigkeit der Schicht einher. Eine Lochanzahl von mehr als 60 Löchern pro  $\text{cm}^2$  wird im Weiteren unter „> 60 Löcher/ $\text{cm}^2$ “ zusammengefasst.

*Lochform:* Die Bildung eines Lochs mit Unterschneidungen tritt typischerweise bei Proben auf, deren I-U-Kurven einen ausgeprägten Passivbereich zeigen und ein charakteristisches Durchbruchspotential aufweisen (Beispiel: geschliffene, unbehandelte und ungetemperte 1.4509 Probe). Diese Lochform bildet sich aus, wenn die Schicht chemisch wie mechanisch stabil ist. Löcher mit Unterschneidungen sind ein Indiz für eine stabile Passivschicht. Die Ergebnisse werden als prozentualer Anteil der Kavitäten an der Gesamtanzahl der gezählten Löcher angegeben. Bei den übrigen Löchern handelt es sich um muldenförmige Vertiefungen.

*Lochtiefe:* Hier verhält es sich ähnlich wie mit der Lochform. Je stabiler die Schicht ist, desto tiefere Löcher bilden sich aus. Somit geht eine Zunahme in der Lochtiefe mit der Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der Schicht einher.

Eine Auswertung der Löcher hinsichtlich Lochanzahl **(a)**, -form **(b)** und -tiefe **(c)** über die Auslagerungstemperatur aufgetragen, ist in **Abbildung 4-45** dargestellt.



**Abbildung 4-45: Darstellung der Messergebnisse der Lochauswertung unbehandelter 1.4509 Proben hinsichtlich (a) Lochanzahl, (b) Anteil Kavitäten an Lochanzahl und (c) Lochtiefe {ungeschliffen}**

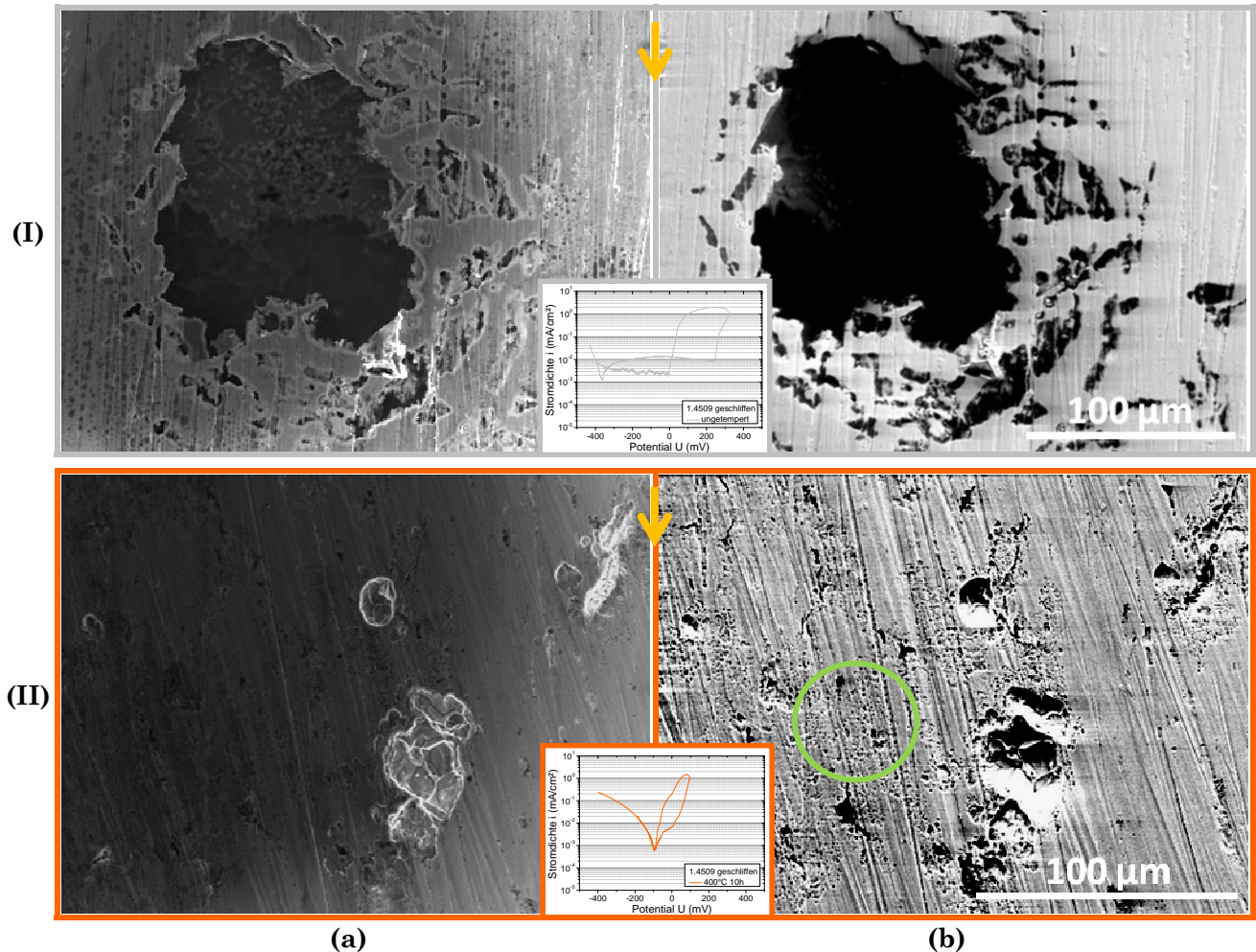
Die Lochanzahl **(a)** beginnt zunächst mit zunehmender Auslagerungstemperatur abzunehmen. Bei einer Auslagerung von 400 °C stieg diese schlagartig auf über 60 Löcher/cm<sup>2</sup> an. Die Lochform **(b)** ändert sich ebenfalls, während die Proben im ungetemperten Zustand noch hauptsächlich Kavitäten aufweisen, werden es mit zunehmender Auslagerungstemperatur immer weniger, bis bei 300 °C ausschließlich ein muldenförmiger Angriff zu erkennen ist. Bei 400 °C und 500 °C liegt ein nahezu flächiger Korrosionsangriff (viele Mulden) vor. Während die Lochanzahl bei 500 °C verglichen mit den 400 °C getemperten Proben wieder abnimmt, liegen die 700 °C getemperten Proben wieder auf einem höheren Niveau bis schließlich bei 800 °C ein den 200 °C getemperten Proben vergleichbares Niveau erreicht wird. Die Löcher weisen bei 600 °C und 700 °C nahezu ausschließlich eine Muldenform auf, während bei 800 °C größtenteils wieder Unterschneidungen zu finden sind.

Die Lochtiefe **(c)** beginnt erst bei einer Auslagerung > 200 °C zu sinken und erreicht bei 400 °C und 500 °C ein Minimum. Bei höheren Temperaturen beginnt sie wieder zu steigen und erreicht bei 800 °C größere Lochtiefen als im ungetemperten Zustand.



### Wirkung der Auslagerungstemperatur (geschliffen)

Der Fortschritt des Lochwachstums wurde wie bei den ungeschliffenen Proben jeweils an einer ungetemperten und einer 400 °C getemperten Probe mittels REM-Aufnahmen dokumentiert **Abbildung 4-46**.

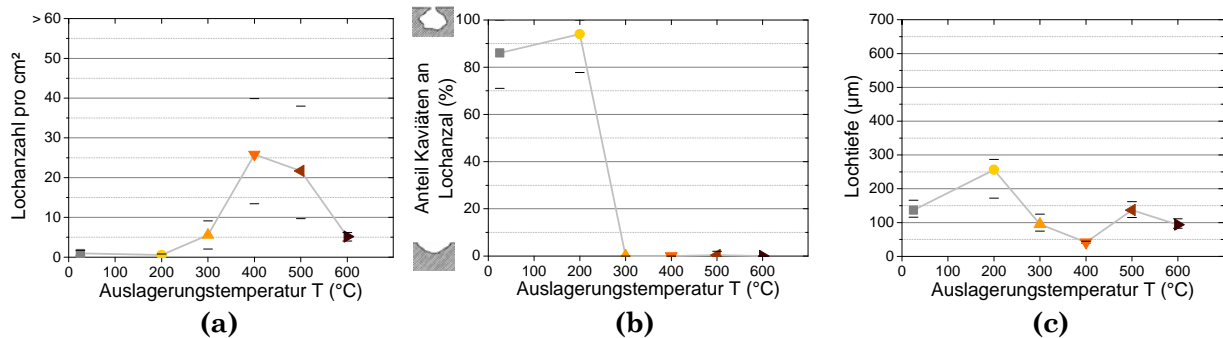


**Abbildung 4-46:** REM-Aufnahmen (20 kV) des Korrosionsangriffs einer (I) ungetemperten bzw. (II) 10 h bei 400 °C getemperten 1.4509 Probe nach Durchlauf einer I-U-Kurve; (a) Inlens-SE-Detektor und (b) Outlens-SE-Detektor; gelber Pfeil: Ausrichtung der Probe im Elektrolyt; grüner Kreis: flächiger Korrosionsangriff {geschliffen}

Auch hier ist die Entwicklung von ungetemperten Proben (I) mit unterschneidenden Löchern zu 400 °C getemperten Proben (II) mit einem muldenförmigen Angriff zu beobachten.

Verglichen mit der Lochform der ungeschliffenen Proben (**Abbildung 4-41** und getempert **Abbildung 4-43**) weisen die Löcher der ungetemperten Probe ebenfalls Unterschneidungen auf, die von deutlich mehr „Einbrüchen“ begleitet sind. Bei der 400 °C getemperten Probe ist neben den muldenförmigen Vertiefungen ein großflächiger Angriff über weite Bereiche der übrigen Oberflächen (**Abbildung 4-46 (b-II)** grüner Kreis) zu beobachten. Bei der Auswertung wurde dieser Flächenangriff nicht mit berücksichtigt.

Die Auswertung der geschliffenen Proben bezüglich der Lochgröße ist in **Abbildung 4-47** zusammengefasst.

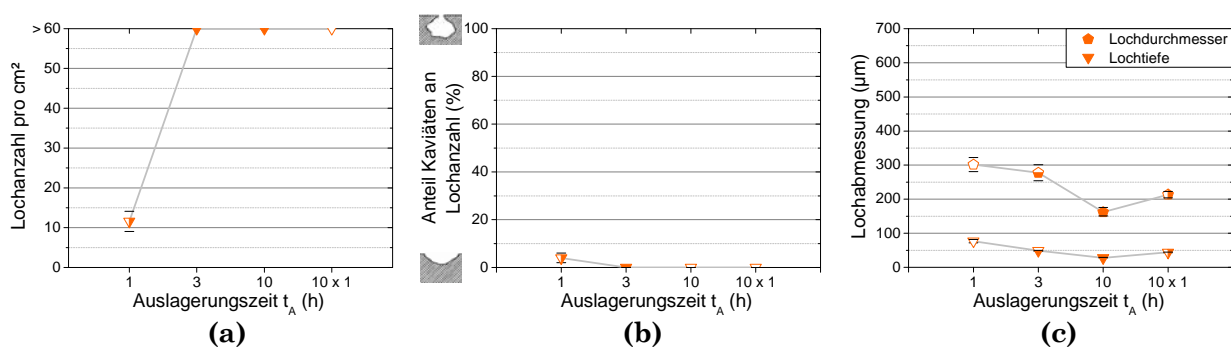


**Abbildung 4-47:** Darstellung der Lochauswertung an 1.4509 Proben hinsichtlich (a) Lochanzahl, (b) Anteil Kavitäten an Lochanzahl und (c) Lochtiefe {geschliffen}

Verglichen mit den ungeschliffenen Proben sind folgende Unterschiede zu beobachten: Sowohl Anzahl (a) als auch Form (b) der Löcher bleibt im ungetemperten wie im 200 °C getemperten Zustand nahezu unverändert. Die Anzahl der Löcher nimmt hier aber bereits bei 300 °C leicht zu. Ähnlich wie im ungeschliffenen Zustand wird das Minimum der Lochtiefe (c) bei 400 °C erreicht. Allgemein liegen bei den jeweiligen Auslagerungstemperaturen im geschliffenen Zustand weniger aber dafür tiefere Löcher vor.

### Wirkung der Auslagerungszeit

Eine Auswertung der unterschiedlichen Auslagerungszeiten bei 400 °C ist in **Abbildung 4-48** zu finden.



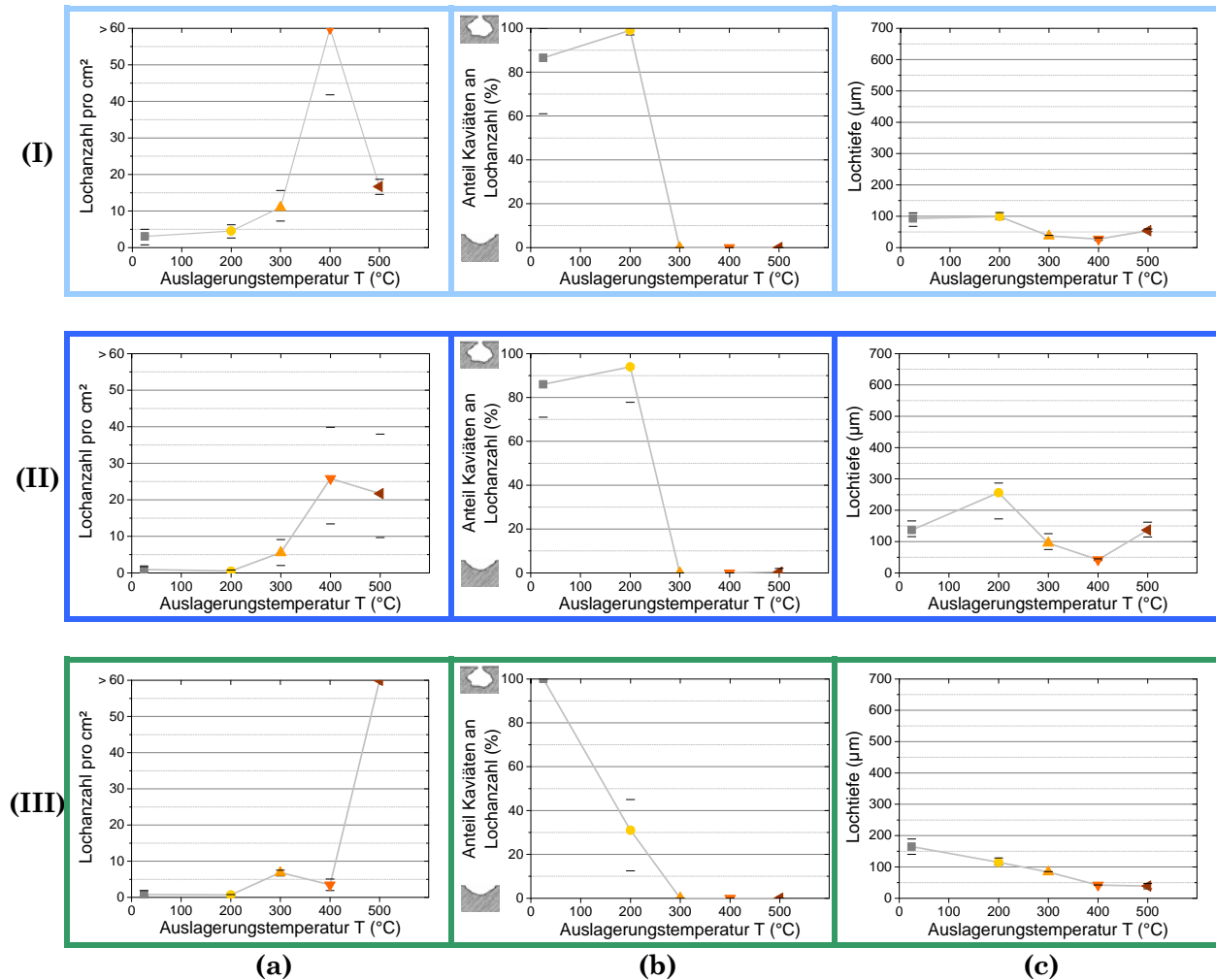
**Abbildung 4-48:** Lochauswertung von 1.4509 Proben unterschiedlicher Auslagerungszeiten bei 400 °C hinsichtlich (a) Lochanzahl, (b) Anteil Kavitäten an Lochanzahl und (c) Lochabmessung (Tiefe und Durchmesser) {ungeschliffen}

Zusammenfassend kann hier festgehalten werden, dass mit zunehmender Auslagerungszeit die Lochanzahl (a) zunimmt, während die Löcher kleiner werden. Nach einer Auslagerungszeit von 1 h sind noch vereinzelt Kavitäten (b) zu finden, während bei längerer Auslagerung ausschließlich Mulden vorliegen. Die 1 x 10 h ausgelagerten Proben weisen im

Vergleich zu den 10 x 1 h ausgelagerten sowohl einen geringeren Durchmesser als auch eine geringere Tiefe **(c)** auf, während an der charakteristischen Lochform kein signifikanter Unterschied festzustellen ist.

### Legierungseinfluss

Die Lochauswertungen hinsichtlich der unterschiedlichen Legierungen sind in **Abbildung 4-49** zu sehen.



**Abbildung 4-49: Lochauswertung für (I) 1.4512, (II) 1.4509 und (III) 1.4301 Proben hinsichtlich (a) Lochzahl, (b) Anteil Kavitäten an Lochzahl und (c) Lochtiefe {geschliffen}**

Lochzahl: Die Anzahl der Löcher steigt für 1.4512 **(a-I)** und 1.4509 **(a-II)** bei 400 °C signifikant an. Bei 500 °C nimmt die Lochzahl wieder ab. Auffällig ist, dass für 1.4509 bei 400 °C und 500 °C die Werte stark streuen, was auf instabile Oberflächenzustände hindeuten kann. Insgesamt weist der 1.4301 **(a-III)** deutlich weniger Löcher auf als die beiden anderen Legierungen, allerdings ist hier bei 500 °C ein eher flächiger Angriff (viele Mulden) zu beobachten, der bei keiner der anderen Legierungen derart im geschliffenen Zustand zu finden ist.

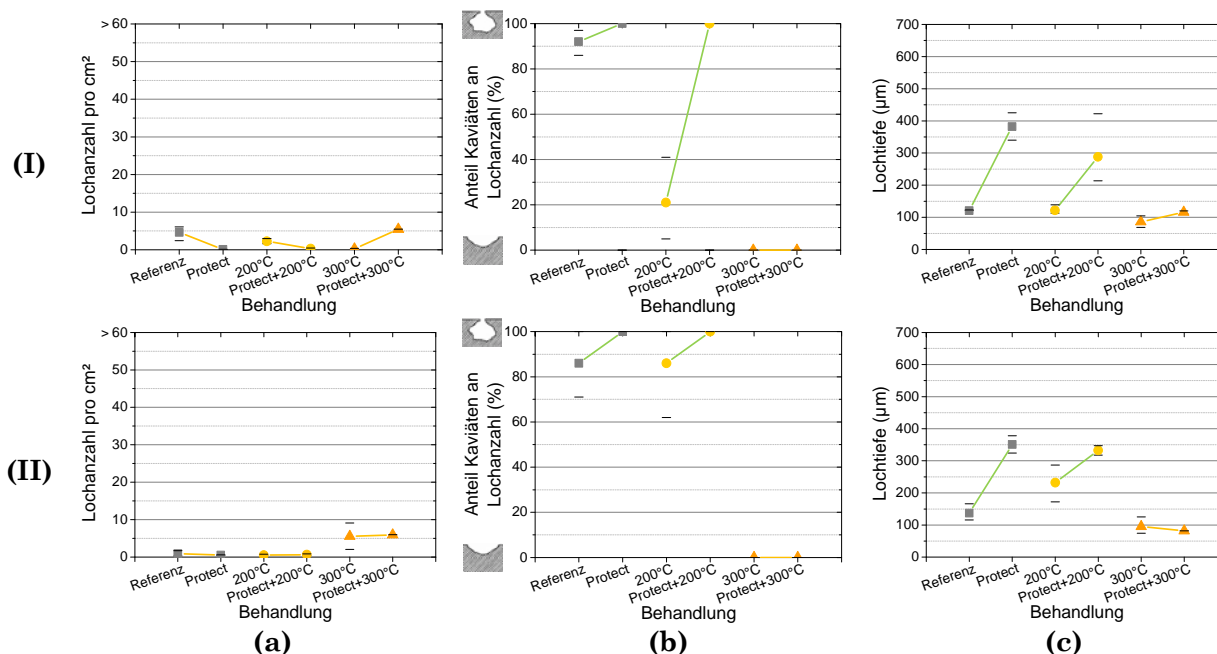


Lochform: 1.4512 **(b-I)** und auch 1.4509 **(b-II)** zeigen bis 200 °C vornehmlich eine klassische Lochform mit Kavitäten. Bei der Stahlgüte 1.4301 **(b-III)** ist bei 500 °C eine gleichförmige Korrosion zu beobachten. Bei allen Legierungen sind ab einer Auslagerung von 300 °C ausschließlich muldenförmige Löcher zu finden.

Lochtiefe: Ab einer Auslagerung von 200 °C nimmt die Lochtiefe **(c)** mit zunehmender Auslagerungstemperatur ab. Bei 400 °C wird ein Minimum erreicht. Tendenziell sind beim 1.4512 **(c-I)** die geringsten Lochtiefen zu finden. Hier ergibt sich eine Reihenfolge der Stahlgüten von  $1.4512 < 1.4301 < 1.4509$ .

#### 4.4.2 Protect®-behandelte Proben

Zur vergleichenden Darstellung von unbehandelten (Referenz) und Protect®-behandelten Oberflächen wurden sowohl die Ergebnisse der ungeschliffenen als auch der im Vorfeld geschliffenen Proben der Stahlgüte 1.4509 herangezogen (**Abbildung 4-50**).



**Abbildung 4-50:** Lochauswertung der 1.4509 Protect®-behandelten gegenüber der unbehandelten (Referenz) 1.4509 Proben hinsichtlich (a) Lochanzahl, (b) Anteil Kavitäten an Lochanzahl und (c) Lochtiefe, (I) ungeschliffen und (II) geschliffen; die hinzugefügten Linien deuten den Trend an (grün: Trend der für eine funktionstüchtigere Passivschicht spricht; gelb: keine Änderung bzw. Verschlechterung der Passivschicht)

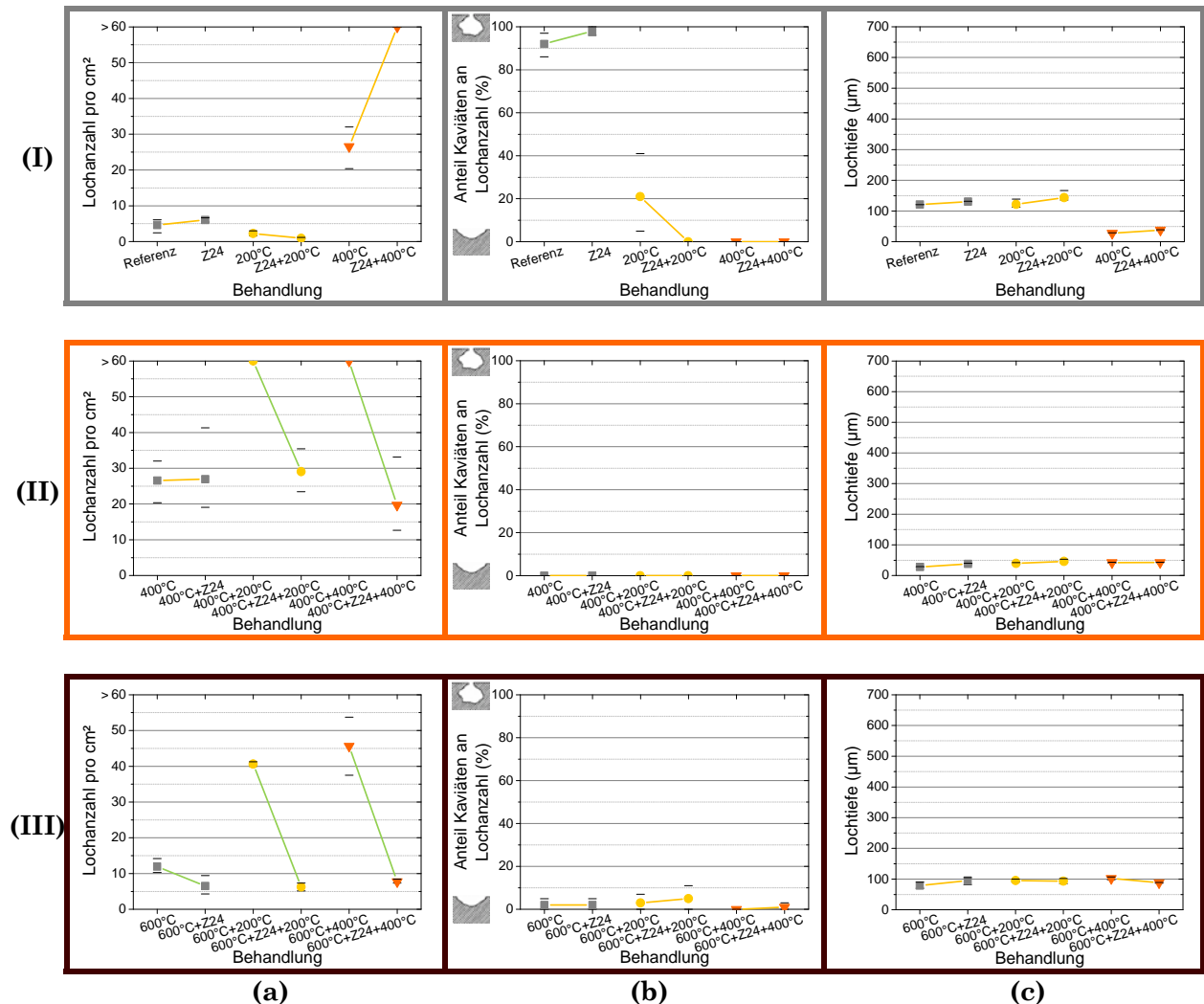
**Lochanzahl:** Die Oberflächenbehandlung wirkt sich hinsichtlich der Lochanzahl lediglich bei den ungeschliffenen Proben (**a-I**) bis zu einer Auslagerungstemperatur von 200 °C positiv aus. Bei 300 °C weisen die behandelten Proben im ungeschliffenen Zustand sogar deutlich mehr Löcher auf. Bei den geschliffenen Proben (**a-II**) konnten hingegen keine Einflüsse der Behandlung beobachtet werden.

**Lochform:** Während die unbehandelten Proben nur im ungetemperten Zustand und im geschliffenen Zustand auch noch bei 200 °C hauptsächlich unterschneidende Löcher aufweisen, zeigen die behandelten Proben für diese Temperaturbereiche 100 % Löcher mit Unterschneidungen (**b-II**) bzw. Löcher mit einem deutlich kleineren Durchmesser zu Lochtiefe (**a-II**) Verhältnis. Bei 300 °C hingegen ist kein Unterschied zu den ungeschliffenen Proben zu bemerken, es liegt zu 100 % ein muldenförmiger Angriff vor.

**Lochtiefe:** Die Tendenzen der Lochtiefe sind unabhängig vom ungeschliffenen bzw. geschliffenen Zustand beschreibbar. Im ungetemperten und 200 °C getemperten Zustand erreichen die behandelten Proben deutlich größere Lochtiefen als die unbehandelten Proben. Bei 300 °C liegen die Tiefen hingegen auf nahezu gleichem Niveau.

### 4.4.3 Zitronensäure-behandelte Proben

Die Lochauswertung der in Lösung A ausgelagerten Proben verglichen mit unbehandelten Proben der Stahlgüte 1.4509 ist in **Abbildung 4-51** aufgeführt.



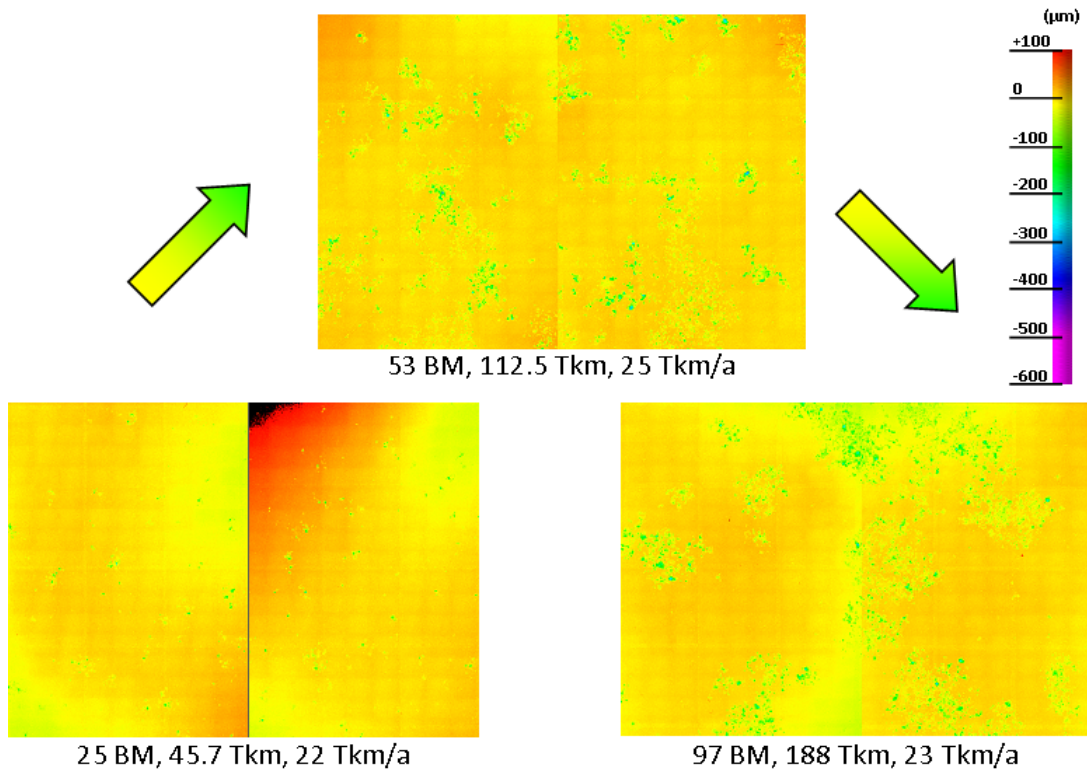
**Abbildung 4-51:** Lochauswertung der in Lösung A ausgelagerten gegenüber unbehandelten (Referenz) 1.4509 Proben hinsichtlich (a) Lochanzahl, (b) Anteil Kavitäten an Lochanzahl und (c) Lochtiefe, (I) ungetempert und vorher bei (II) 400 °C bzw. (III) 600 °C ausgelagert und anschließend getempert; die hinzugefügten Linien deuten den Trend an (grün: Trend der für eine funktionstüchtigere Passivschicht spricht; gelb: keine Änderung bzw. Verschlechterung der Passivschicht)

In **Abbildung 4-51 (I)** wird zunächst der unbehandelte Lieferzustand mit einer 24-stündigen Auslagerung in Lösung A verglichen. Dabei sind bei den ungetemperten Proben keine nennenswerten Änderungen in der Lochcharakteristik festzustellen. Werden diese Proben zusätzlich bei 200 °C bzw. 400 °C getempert, nimmt die Lochanzahl mit steigender Temperatur tendenziell zu und die Lochausprägung geht in eine zusehends flacher werdende Muldenform über.

Ausgehend von getemperten Oberflächenzuständen zeigt sich in **Abbildung 4-51 (II)** für 400 °C und in **Abbildung 4-51 (III)** für 600 °C, dass eine Auslagerung in Lösung A allein keinen signifikanten Einfluss auf die Ausprägung des Korrosionsangriffs hat. Werden diese Oberflächenzustände weiteren Temperbehandlungen unterzogen, scheint sich dies unabhängig von der Temperatur weder auf die Lochform noch auf die Lochtiefe auszuwirken. Der einzige Unterschied zeigt sich in der Lochanzahl, die bei den nicht ausgelagerten Proben deutlich höher liegt. Dies deutet auf eine Reduzierung der Defektdichte an der Oberfläche infolge der Auslagerung in Lösung A hin. Die Anzahl der Löcher der ausgelagerten und anschließend getemperten Proben weisen ein ähnliches Niveau wie die nur einmalig getemperten Oberflächenzustände auf.

## 4.5 Praxisvergleich

Anhand von 3D-Mikroskop-Aufnahmen lassen sich die Tiefen der einzelnen Löcher, wie in **Abbildung 4-52** abgebildet, darstellen. Hierbei fällt auf, dass Schalldämpfer mit einer vergleichbaren Laufleistung pro Jahr zwar eine Zunahme in der Lochanzahl, jedoch keinen signifikanten Zuwachs in der Lochtiefe aufweisen.



**Abbildung 4-52:** 3D-Aufnahmen ausgewählter Proben einer Feldanalyse; die Proben wurden an identischen Stellen der Endschalldämpfer entnommen; bei den Endschalldämpfern handelt es sich um baugleiche Modelle, die jeweils vergleichbare km-Leistungen pro Jahr (~23 000 km/a) aufweisen, jedoch unterschiedlich lang im Einsatz waren (BM = Betriebsmonate) (nach [126])

Daraufhin wurden an Proben zwei Polarisationskurven nacheinander aufgenommen. Nach jedem Durchlauf wurden Lochtiefe und -anzahl bestimmt und für Vergleichszwecke dokumentiert. Hierfür wurden die selben Bereiche auf der Probe herangezogen.

Die Proben wurden nach der 1. Messung aus dem Elektrolyt geholt und senkrecht luftgetrocknet. Auf jegliche Reinigungsmaßnahmen wurde verzichtet, um möglichst praxisbezogene Einsatzbedingungen im Labor abzubilden. Hier wird also davon ausgegangen, dass auch in der Praxis eventuelle Salzablagerungen nicht abgewaschen werden, sondern dass sie die Korrosionsbedingungen zusätzlich beeinflussen können.

Ziel ist es, zu klären, ob bereits entstandene Löcher weiter wachsen und/oder neue entstehen. Die Ergebnisse der Polarisationsmessungen an geschliffenen 1.4509 Proben im ungetemperten und bei 400 °C getemperten Zustand werden in **Abbildung 4-53** wiedergegeben.

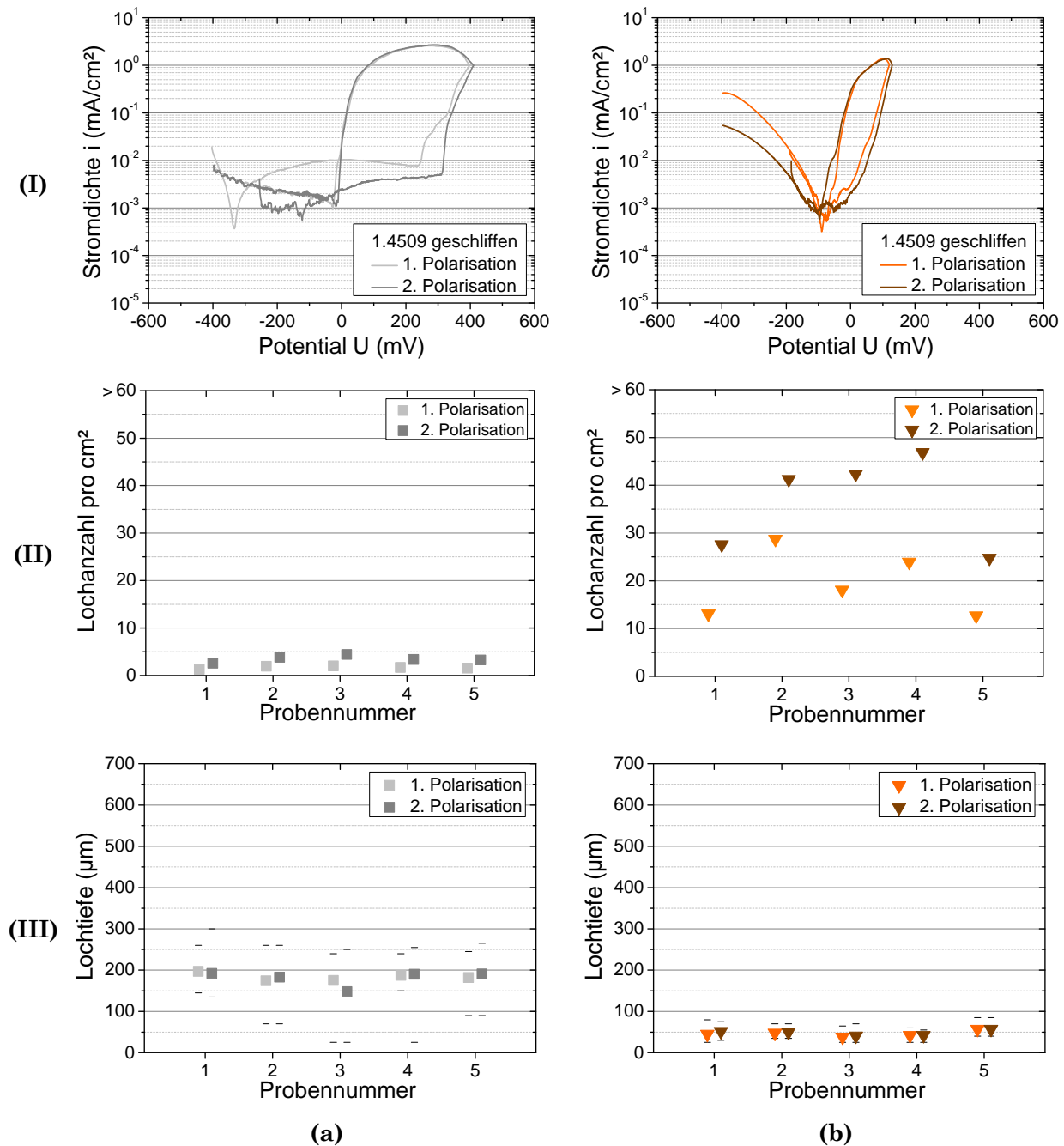


Abbildung 4-53: Ergebnisse des 1. und 2. Durchlaufs der I-U-Kurven un behandelter 1.4509 Proben (I) jeweils eine exemplarische I-U-Kurve, (II) Lochtiefen fünf verschiedener Proben (III) Anzahl der Löcher fünf verschiedener Proben; (a) ungetempert, (b) 10 h bei 400 °C getempert; (hell: 1. Durchlauf, dunkel: 2. Durchlauf) {geschliffen}

Die elektrochemischen Messungen in **Abbildung 4-53 (I)** zeigen keinen signifikanten Unterschied zwischen dem 1. und 2. Durchlauf. Der 2. Durchlauf ist geringfügig zu höheren Potentials verschoben, wobei davon ausgegangen werden kann, dass die Anzahl der Fehlstellen an der Probenoberfläche durch den 1. Durchlauf reduziert wurde (Ursprung der Löcher) und somit die Oberfläche edler geworden ist. Die ermittelte Anzahl der Löcher **Abbildung 4-53 (II)** hat sich im 2. Durchlauf nahezu verdoppelt, während die ermittelten

durchschnittlichen Lochtiefen in **Abbildung 4-53 (III)** keinen signifikanten Unterschied zwischen dem 1. und 2. Durchlauf aufweisen.

Alle Löcher der getemperten Proben reichen so tief in die Oberfläche hinein, dass der passivierte Lochgrund eher einer ungetemperten Oberfläche ähnelt. Daher stellt sich die Frage, ob die Löcher nicht weiterwachsen, weil sie eine edlere Oberfläche haben als die der getemperten Oberfläche. Daraufhin wurde der Versuch an 400 °C ausgelagerten Proben durchgeführt, die nach dem 1. Durchlauf nochmals für 10 h bei 400 °C ausgelagert wurden. Somit liegt am Lochgrund auch eine getemperte Oberfläche vor. Durch diese Maßnahme ist der Versuch noch näher an die Praxisbedingungen angelehnt. Bei dieser abgewandten Variante wurden vergleichbare Ergebnisse erzielt wie bei dem Versuch ohne eine weitere Auslagerung.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass repassivierte Löcher durch eine wiederholte Korrosionsbeanspruchung nicht weiterwachsen, sondern neu Löcher an anderen Oberflächendefekten entstehen.





## 5 DISKUSSION

Im Weiteren werden die Ergebnisse aller im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Diskussion herangezogen, um die Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung des oberflächennahen Bereichs und der resultierenden Korrosionsbeständigkeit zu beleuchten. Dabei wird überprüft, ob unterschiedliche Messmethoden zu kohärenten Ergebnissen führen.

Kernziel dieser Arbeit ist, unbehandelte und gezielt modifizierte Oberflächen bestimmter Legierungen der Abgasanlagenindustrie zu untersuchen, um eine optimierte Lebensdauer unter Einsatzbedingungen hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit zu erreichen. Zur Charakterisierung der unterschiedlichen Oberflächen wurden diese makro- und mikroskopisch dokumentiert, die chemische Zusammensetzung und elektrochemische Stabilität der Oberflächen ermittelt sowie die Korrosionserscheinungen ausgewertet. Hierzu wurden unterschiedliche Messmethoden angewendet, die der Ermittlung verschiedener Parameter und zur Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit dienen. Mittels XPS konnte die chemische Zusammensetzung der Oxidschichten, speziell das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis an der Grenzfläche Umgebung/Oxid, sowie die Schichtdicke ermittelt werden. Die Korrosionsbeständigkeit einer Oberfläche ist jedoch nicht allein durch die chemische Zusammensetzung zu klären, da auch die Defektdichte, also die Homogenität der Schicht einen entscheidenden Einfluss nimmt. Es können kleinste Fehlstellen bzw. Defekte an der Oberfläche als Keime für einen korrosiven Angriff dienen. Die Korrosionsbeständigkeit einer Oberfläche ist somit direkt abhängig von der Dichte der Oberflächendefekte. Um die korrosive Beständigkeit der Oberflächen zu prüfen, wurden potentiodynamische Messungen durchgeführt und der daraus resultierende Korrosionsangriff charakterisiert. Im Ergebnisteil wurden die Polarisationskurven hinsichtlich des Ruhepotentials  $U_0$ , des Durchbruchpotentials  $U_{\text{d}^*}$  und der Hysteresenbreite  $U$  ausgewertet.

## 5.1 Unbehandelte Oberfläche

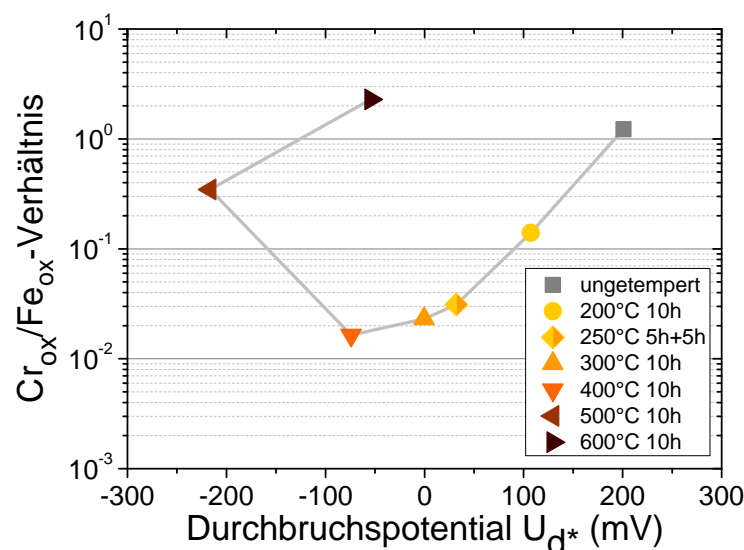
Der ungeschliffene Lieferzustand sieht eine Beizbehandlung [97] vor, bei der sich aufgrund von selektiver Auflösung des Eisens ein erhöhtes  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis einstellt, während das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis von einer sich spontan an trockener Luft bildenden Passivschicht mit dem Chromanteil der Legierung identisch ist [34]. Die geschliffenen Proben wurden unter normalen atmosphärischen Bedingungen ausgelagert, sodass auch hier von der Ausbildung einer Passivschicht mit einem erhöhten  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis ausgegangen werden kann.

Auf Basis der mittels XPS an der Grenzfläche Umgebung/Oxid gemessenen  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse, wurde bezüglich der Korrosionsbeständigkeit folgende Hypothese aufgestellt:

Die Korrosionsbeständigkeit nimmt zunächst mit zunehmender Auslagerungstemperatur ab, da der Eisen-Anteil in der Deckschicht mit steigender Auslagerungstemperatur deutlich zunimmt. Bei 400 °C erreicht dieser Trend sein Extremum und führt mit weiter steigender Auslagerungstemperatur wieder zu einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit.

Die Auswertung der Polarisationskurven sowie des Korrosionsangriffs konnten eine anfängliche Abnahme der Korrosionsbeständigkeit mit zunehmender Auslagerungstemperatur bestätigen. Doch die Umkehr dieses Trends erfolgt bei unterschiedlichen Temperaturen (XPS: 400 °C, Elektrochemie: 500 °C).

Eine Auftragung des  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisses über das Durchbruchpotential  $U_{\text{d}^*}$  ist in **Abbildung 5-1** zu finden.



**Abbildung 5-1:** Auftragung des  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisses über das Durchbruchpotential  $U_{\text{d}^*}$  der unbehandelten 1.4509 Proben {ungeschliffen}

Diese Auftragung zeigt, dass bis zu einer Auslagerungstemperatur von 400 °C die Abnahme des Durchbruchpotentials  $U_{d^*}$  mit einer Abnahme des  $Cr_{ox}/Fe_{ox}$ -Verhältnisses einhergeht. Ab 500 °C scheinen weitere Einflussfaktoren eine Rolle zu spielen, die über die beiden gewählten Auswerteparameter nicht abgebildet werden. Wahrscheinlich ist, dass die Morphologie der sich ausbildenden Schicht mit steigender Auslagerungstemperatur zunehmend Einfluss nimmt.

Bei einer Auslagerung im Niedertemperaturbereich (bis 400 °C), diffundiert bevorzugt Eisen durch die Oxidschicht an die Oberfläche und Sauerstoff in geringem Maße in Richtung Grundwerkstoff. An Oxiden wurde festgestellt, dass Eisen in diesem Temperaturbereich bis zu achtmal so schnell diffundiert wie Chrom [152]. Das Chrom ist trotz seiner thermodynamisch stabileren Oxidverbindung kinetisch gehemmt und verbleibt an der Grenzfläche Oxid/Bulk, wo es mit dem hineindiffundierten Sauerstoff reagiert. Da die Sauerstoffaffinität von Chrom sehr hoch ist, oxidiert es selbst bei niedrigstem Sauerstoffpartialdruck. Es entsteht demnach an der inneren Grenzschicht ein Bereich, der lediglich Chromoxid aufweist, während Eisen bereits elementar vorliegt. Durch die gehemmte Diffusion und bevorzugte Oxidation bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken kommt es zur Ausbildung eines Chrom-Maximums am Übergang Oxid/Bulk. Dieses konnte in XPS-Untersuchungen bestätigt werden.

Im Temperaturbereich ab 500 °C bzw. 600 °C reicht die thermische Aktivierung aus, um wie bei Fehlner [3] angesprochene Migrationsprozesse in Gang zu setzen, die den bevorzugten Einbau von sauerstoffaffinen Elementen wie Chrom und Mangan in die Oxidschicht fördern. Dies führt nachweislich dazu, dass Mangan ab 600 °C, obwohl es mit weniger als 1 % in der Legierung vorhanden ist, und Chrom ab 500 °C stark angereichert in der Oxidschicht zu finden sind.

In [153] beschreibt Grabke, dass Stähle, die eine chromreiche Oxidschicht ausbilden, hauptsächlich in einem Temperaturbereich von 500 °C bis 900 °C eingesetzt werden sollten. Die hier dargestellten Messergebnisse geben Aufschluss über die Hintergründe dieses limitierten Einsatzbereichs.

Desweiteren gilt zu klären, wie die Kenngrößen der I-U-Kurven bezüglich der Korrosionsbeständigkeit und Korrosionsform zu interpretieren sind. In **Abbildung 5-2** ist exemplarisch an 1.4509 Proben die Lochform über das Durchbruchpotential  $U_{d^*}$  dargestellt. Hier konnte eine Korrelation der Daten bis einschließlich 500 °C festgestellt werden. Daraus lässt sich ableiten, dass sich mit sinkendem  $Cr_{ox}/Fe_{ox}$ -Verhältnis der Korrosionsangriff zunehmend muldenförmig ausbildet.

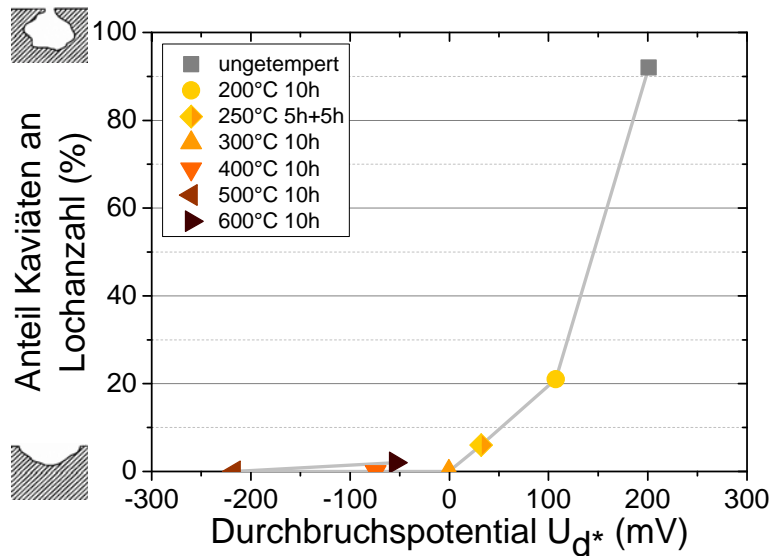


Abbildung 5-2: Auftragung der Lochform über das Durchbruchpotential  $U_{d^*}$  der unbehandelten 1.4509 Proben {ungeschliffen}

Der Initiierungsort eines Lochs konnte nicht lokalisiert werden. Beim Erreichen des Durchbruchpotentials waren die Löcher bereits so groß, dass auf einen „Ausgangsort“ nicht mehr geschlossen werden konnte. Auch weiterführende Untersuchungen, die von Wild [154] ebenfalls im Rahmen des Projektes durchgeführt wurden, ließen keinen eindeutigen Schluss zu. Nach Böhni und Stockert [84] sind unter praxisnahen Einsatzbedingungen häufig Lochkorrosionserscheinungen auf Spalteffekte zurückzuführen. Demnach beginnen Löcher dort zu wachsen, wo Fehlstellen, nichtmetallische Einschlüsse an der Oberfläche bzw. lokale Defektstrukturen im Passivfilm auftreten. Beim 1.4509 liegen nichtmetallische Einschlüsse in Form von Nb/Ti-Karbonitriden vor, sodass letztendlich davon ausgegangen wird, dass die Lochinitiierung unter Vorhandensein einer stabilen Oxidschicht bevorzugt in unmittelbarer Nähe dieser Einschlüsse stattfindet.

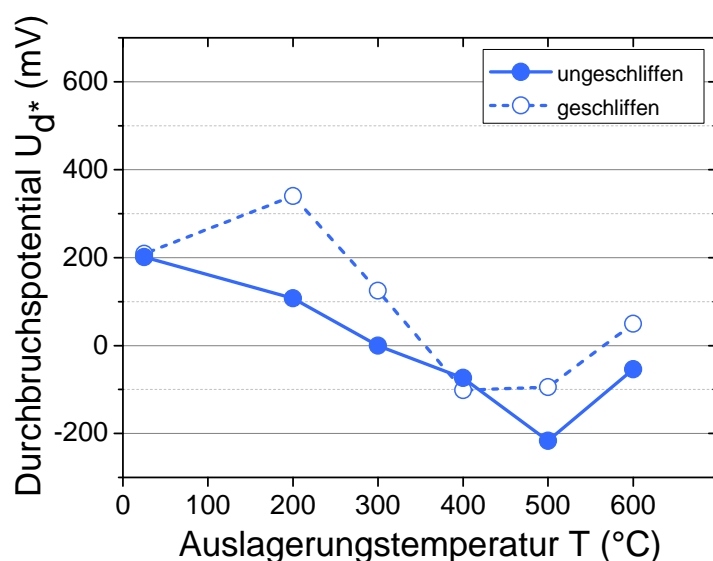
### Geschliffene Oberfläche

Die chemische Zusammensetzung geschliffener Oberflächen wurde nicht untersucht. Abschattungseffekte beim Sputtern im Zuge der XPS-Messungen, hervorgerufen durch Schleifriefen, konnten weder ermittelt noch abgeschätzt werden, sodass hier lediglich ein Vergleich hinsichtlich der elektrochemischen Korrosionsbeständigkeit der geschliffenen mit denen der ungeschliffenen Oberflächen angestellt wurde. Außerdem darf auch nicht außer Betracht gelassen werden, dass die chemische Zusammensetzung speziell für die in der Praxis zur Anwendung kommenden Oberflächen bestimmt wurden. Somit wurde diese Oberflächenpräparation lediglich zum Vergleich des Korrosionsverhaltens unterschiedlicher Legierungen herangezogen, um die Wirkung der Legierungselemente abschätzen zu

können. Bei diesem Ansatz sollte die Oberflächenstruktur einen möglichst geringen Einfluss haben und daher idealerweise identisch präpariert sein.

In früheren Arbeiten von Ericsson *et al.* [98 zitiert in 99] wurde ein Zusammenhang zwischen der Oberflächenrauigkeit und dem Durchbruchpotential ermittelt. Demnach nimmt die Korrosionsbeständigkeit mit abnehmender Oberflächenrauigkeit zu.

Bei der Gegenüberstellung der Durchbruchpotentiale beider Oberflächenbehandlungen über die Auslagerungstemperatur ergibt sich **Abbildung 5-3**.



**Abbildung 5-3:** Gegenüberstellung des ungeschliffenen (Lieferzustand) und geschliffenen Zustandes durch Auftragung des Durchbruchpotentials  $U_{d^*}$  über die Auslagerungstemperatur unbehandelter 1.4509 Proben

Die Ergebnisse aus der Literatur können hinsichtlich der Zunahme der Korrosionsbeständigkeit mit abnehmender Oberflächenrauigkeit grundsätzlich bestätigt werden. Hierfür sprechen auch die tendenziell höheren Lochtiefen im geschliffenen Zustand.

### Zweifache Polarisation

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sowohl im ungetemperten als auch im 400 °C ausgelagerten Zustand die Löcher, die beim 1. Durchlauf entstanden sind, beim 2. Durchlauf nicht weiterwachsen, sondern andersorts neu initiiert werden.

Daraus lässt sich schließen, dass bei der Lochkorrosion im Praxiseinsatz kein linearer Verlauf der Lochtiefe über die Einsatzdauer vorliegt, sondern eher eine ständig wachsende Lochanzahl zu erwarten ist. Dies wurde in vorangegangenen Felduntersuchungen mehrfach beobachtet. Durch diese Untersuchung konnte diese Beobachtung bestätigt und gleichzeitig in Form eines Laborversuchs abgebildet werden.

### Wirkung der Auslagerungszeit

Entsprechend der ermittelten  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse an der Grenzfläche Umgebung/Oxid wurde folgende Erwartung hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit formuliert:

Die unterschiedlich lang bei 400 °C ausgelagerten Proben werden keine Unterschiede bei den elektrochemischen Messungen aufweisen. Die XPS-Messungen an 10 x 1 h und 1 x 10 h getemperten Proben ergeben gleiche  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse an der Oberfläche, jedoch unterschiedliche Dicken der Oxidschicht. Die Auswertung der potentiodynamischen Kurven zeigt demnach direkt den Einfluss der Schichtdicke.

Ob die Probe zunächst einmal 1 h, 3 h oder 10 h bei 400 °C ausgelagert wurde, hatte weder einen Einfluss auf die Schichtdicke noch auf das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis. In den potentiodynamischen Untersuchungen konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Dies deutet auf eine rasche Ausbildung einer Oxidschicht hin.

Die I-U-Kurven wiesen ebenfalls keine signifikanten Unterschiede auf. Bei der Auswertung der Lochcharakteristik fiel jedoch auf, dass die Lochanzahl mit Zunahme der Auslagerungszeit zunimmt, während Lochtiefe und -durchmesser abnehmen. Die 1 h ausgelagerten Proben weisen noch vereinzelt unterschneidende Löcher auf, während bei den länger ausgelagerten Proben nur Mulden vorliegen.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Oberfläche mit zunehmender Auslagerungszeit defektreicher wird und die Tendenz in Richtung eines flächigen Angriffs vorliegt.

Der Einfluss des wiederholten Auslagerns mit Abkühlung und Aufheizen wurde anhand 10 x 1 h getemperten Proben untersucht. Im Vergleich zu den 1 x 10 h getemperten Proben verdoppelt sich die Schichtdicke bei vergleichbarem  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis. Die Auswertungen der I-U-Kurven zeigen keinen signifikanten Unterschied. Bei der Lochauswertung kann lediglich eine Zunahme in der Lochtiefe und des Lochdurchmessers beobachtet werden.

Demnach scheint eine deutliche Zunahme in der Oxidschichtdicke keinen signifikanten Einfluss auf die elektrochemische Widerstandsfähigkeit zu haben. Die Auslagerungstemperatur ist der ausschlaggebende Parameter für die Änderung des Korrosionsverhaltens. Diese nimmt Einfluss auf das sich einstellende  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis, welches eindeutig bis 400 °C mit dem Durchbruchpotential  $U_{\text{d}^*}$  korreliert werden konnte. Bei dieser Temperatur wurde bereits bei der Auswertung der Schichtdicke im Bereich um 400 °C eine Änderung des dominierenden Wachstumsprozesses festgestellt.

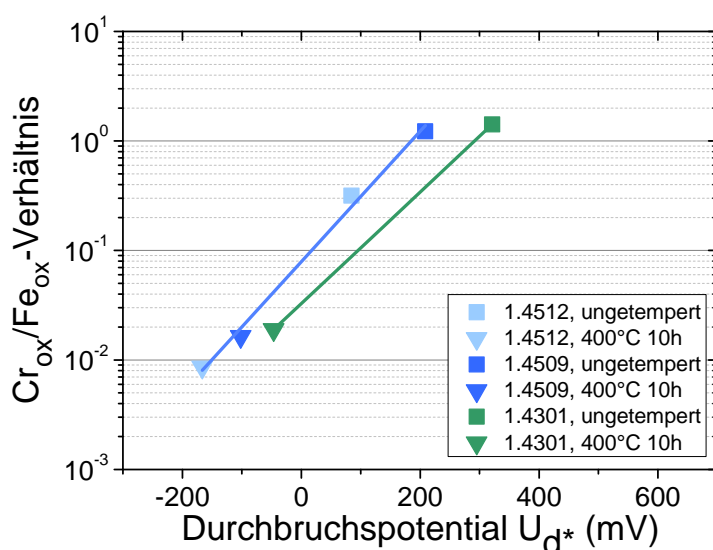
## Legierungseinfluss

Mit zunehmendem Chromgehalt in der Legierung steigt das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis in der Oxidschicht. Dieser Zusammenhang wurde schon häufiger für ungetemperte Oxidschichten in der Literatur beobachtet. Calinski und Strehblow [20] zeigten dies für ferritische Legierungen, die unter vergleichbaren Bedingungen in einer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigen Lösung passiviert wurden. Revesz und Kruger [39] stellen eine Abnahme der Passivschichtdicke mit zunehmendem Chromgehalt fest. Dieser Zusammenhang konnte sowohl bei den ungetemperten als auch bei den  $400^\circ\text{C}$  getemperten Proben bestätigt werden.

Hierzu wurde folgende Erwartung auf Basis der  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse formuliert:

Die Legierungen werden folgende Reihenfolge hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit einnehmen:  $1.4512 < 1.4509 \leq 1.4301$ .

Durch die grafische Darstellung des  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisses über das Durchbruchpotential  $U_{\text{d}^*}$  in **Abbildung 5-4** wird der direkte Zusammenhang dieser beiden Parameter nochmals verdeutlicht.



**Abbildung 5-4:** Auftragung des  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisses über das Durchbruchpotential  $U_{\text{d}^*}$  unbehandelter 1.4509 Proben {geschliffen}

Zwar weist 1.4301 einen tendenziell höheren Chromgehalt auf, was sich im leicht erhöhten  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis widerspiegelt, doch kann hierdurch nicht der deutliche Unterschied in den Durchbruchpotentialen (besonders im ungetemperten Zustand) erklärt werden. Hier liegt die Vermutung nahe, dass aufgrund der Legierung mit Nickel und der daraus resultierenden kubisch-flächenzentrierten Gitterstruktur eine Änderung des Korrosionsverhaltens einhergeht. Dies führt zu der in **Abbildung 5-4** dokumentierten Verschiebung der Durchbruchpotentiale zu edleren Werten. Auf die Art des Korrosionsangriffs hat die Potentialverschiebung allerdings keinen Einfluss, wie die Lochauswertung gezeigt hat.

Dies findet darin Bestätigung, dass die Verläufe der ermittelten I-U-Kurven ähnlich aber für den 1.4301 zu entsprechend edleren Potentialen verschoben sind.

## 5.2 Protect®-behandelte Oberfläche

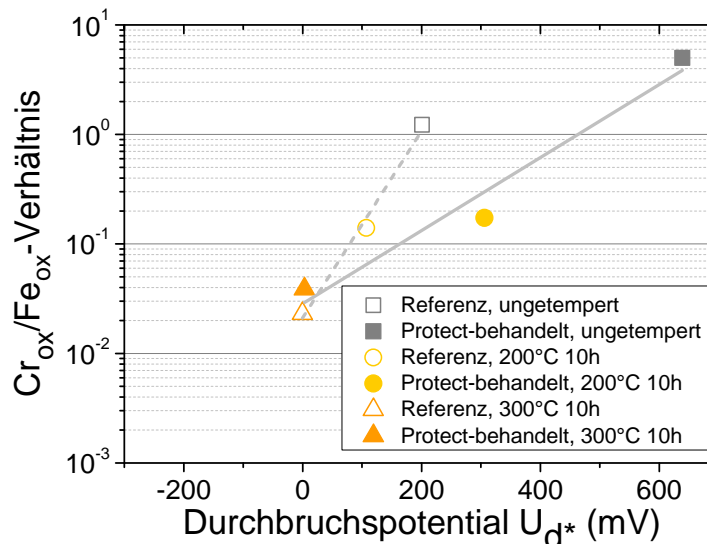
Für die Protect®-Behandlung wurden als Ausgangszustand sowohl ungeschliffene als auch geschliffene Oberflächen verwendet. Dadurch sollte zusätzlich der Einfluss des Oberflächenzustandes auf die Behandlung untersucht werden. Auf Basis der mittels XPS an der Grenzfläche Umgebung/Oxid gemessenen  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse, wurde bezüglich der Korrosionsbeständigkeit folgende Hypothese aufgestellt:

Bei den Protect®-behandelten Proben wurde im ungetemperten Zustand ein erhöhtes  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis gemessen, sodass hier eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit zu erwarten ist. Da diese Erhöhung im getemperten Zustand nicht mehr nachgewiesen werden kann, ist davon auszugehen, dass auch die Korrosionsbeständigkeit der behandelten Proben nicht mehr von den unbehandelten Proben zu unterscheiden ist.

Die verbesserte Korrosionsbeständigkeit der behandelten Proben, die in den elektrochemischen Untersuchungen festgestellt wurde, ist bei den geschliffenen Proben deutlicher als im ungeschliffenen Zustand. Außerdem kann die verbesserte Korrosionsbeständigkeit der Oberfläche im geschliffenen Zustand bis 200°C deutlich nachgewiesen werden, bis dann auch bei 300 °C diese Verbesserung nicht mehr nachweisbar ist. Bei den ungeschliffenen Proben hingegen ist bereits bei 200 °C oftmals keine Verbesserung aus den I-U-Kurven zu erkennen.

In **Abbildung 5-5** ist das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis über das Durchbruchpotential  $U_{\text{d}^*}$  verschieden behandelter 1.4509 Proben aufgetragen. Dabei werden die Ergebnisse der Protect®-behandelten Proben denen der unbehandelten gegenübergestellt. Die Schichtdicke bleibt verglichen mit den unbehandelten Proben unverändert.





**Abbildung 5-5:** Auftragung des  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisses über das Durchbruchpotential  $U_{d^*}$  und Protect®-behandelter gegenüber unbehandelter 1.4509 Proben {ungeschliffen}

Wie entsprechend der  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse zu erwarten war, weisen die Protect®-behandelten Proben im ungetemperten Zustand eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit auf. Obwohl die behandelten und unbehandelten Proben bei 200 °C vergleichbare  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse aufweisen, können hier elektrochemisch noch eine signifikante Verbesserung des Durchbruchpotentials sowie eine ausgeprägte Hysterese beobachtet werden. Durch die Oberflächenbehandlung scheint eine stabilere Schicht zu entstehen, die dennoch die gleichen chemischen Veränderungen durch das Tempern erfährt. Die Schichtdicke nimmt zu und das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis sinkt mit zunehmender Auslagerungstemperatur. Die Lochauswertung bestätigt diesen Eindruck. Das edle Durchbruchpotential sowie die ausgeprägte Hysteresenbreite speziell im ungetemperten Zustand werden durch die für Lochkorrosion charakteristische Ausbildung von ausschließlich unterschneidenden bzw. niedrige Durchmesser zu Tiefe Verhältnisse aufweisenden Löchern begleitet. Da sich die Unterschiede im Korrosionsverhalten nicht allein auf das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis zurückführen lassen, liegt die Vermutung nahe, dass durch die Protect®-Behandlung auch die Schichtmorphologie positiv beeinflusst wird. Bis einschließlich 200 °C ist die Funktionalität der Passivschicht eines Protect®-behandelten 1.4509 Stahls sogar höher zu bewerten als die eines unbehandelten 1.4301 bei gleicher Temperaturlagerung. Hinweise, in welcher Form die Beeinflussung stattfindet, konnten in dieser Arbeit nicht ermittelt werden.

### 5.3 Zitronensäure-behandelte Oberfläche

Für die in Lösung A ausgelagerten Proben wurden drei ungeschliffene Oberflächenzustände zugrunde gelegt: ungetempert, 10 h bei 400 °C bzw. 600 °C. Auf Basis der mittels XPS an der Grenzfläche Umgebung/Oxid gemessenen  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse, wurde bezüglich der Korrosionsbeständigkeit folgende Hypothese aufgestellt:

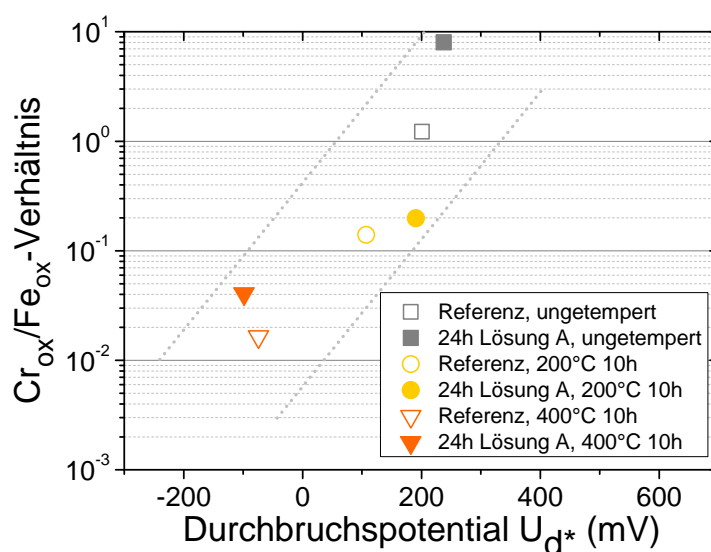
In Lösung A ausgelagerte Proben sollten eine Verbesserung zum ungetemperten Zustand aufweisen. Diese Verbesserung wird sich durch eine nachgeschaltete thermische Auslagerung mit zunehmender Auslagerungstemperatur wieder egalisieren.

Generell konnte gezeigt werden, dass durch eine Auslagerung der Proben in Lösung A eine Abnahme der Oxidschichtdicke bei gleichzeitiger Erhöhung des  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisses erzielt wird. Die  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse weisen nochmal höhere Werte auf, als jene, die durch die Protect®-Behandlung erzielt wurden, vgl. hierzu **Tabelle 5-1**.

**Tabelle 5-1: Vergleich der  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse der behandelten Oberflächen mit dem Ausgangszustand (Referenz)**

Probenbehandlung	Referenz	Protect®	Lösung A	
			1 h	24 h
$\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis	1.22	4.88	6.05	8.00

Eine Auftragung des  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisses über das Durchbruchspotential  $U_{\text{d}}^*$  ist in **Abbildung 5-6** zu finden. Die Ergebnisse der in Lösung A ausgelagerten Proben werden denen der unbehandelten gegenübergestellt.



**Abbildung 5-6: Auftragung der  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse über die Durchbruchpotentiale  $U_{\text{d}}^*$  der in Lösung A behandelten Proben gegenüber den unbehandelten Proben; Ausgangszustand: ungetempert {ungeschliffen}**

Mit zunehmender Auslagerungstemperatur geht das Abnehmen des  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisses mit der Verschiebung des Durchbruchpotentials zu unedleren Werten einher. Eine eindeutige Beeinflussung des Korrosionsverhaltens durch eine 24-stündige Auslagerung in Lösung A ist jedoch nicht zu erkennen. Die Lochauswertung zeigt, dass sich bei einer angeschlossenen Temperbehandlung kaum mehr unterschneidende Löcher ausbilden. Anhand der Lochtiefen scheinen die Löcher allgemein bevorzugt in lateraler Richtung zu wachsen, was auf eine im Vergleich zur Protect®-Behandlung weniger korrosionsbeständige Oxidschicht hindeutet.



## 6 ZUSAMMENFASSUNG

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, unbehandelte und behandelte Probenoberflächen nach einer Auslagerung bei betriebsnahen Temperaturen bezüglich Änderungen in der oberflächennahen chemischen Zusammensetzung, sowie der resultierenden Einflüsse auf die Korrosionsbeständigkeit zu untersuchen. Dabei wurden Ansätze entwickelt, um die Ergebnisse aus den potentiodynamischen Messungen mit der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche zu korrelieren.

Werden die Stahloberflächen einer Temperaturbehandlung unterzogen, kommt es abhängig von der Auslagerungstemperatur zu einer Verfärbung, die den Schluss zulässt, dass die Schichtdicke mit zunehmender Auslagerungstemperatur ansteigt. Es konnte ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und Temperatur festgestellt werden, wobei es bei Temperaturen über 400 °C zu Veränderungen im Wachstumsprozess kommt und höher energetische Mechanismen thermisch aktiviert werden.

Bei unbehandelten Oberflächen nimmt zunächst mit steigender Temperaturlagerung sowohl das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis als auch das Durchbruchpotential ab, was sich auch korrespondierend in der zunehmend muldenförmigen Ausbildung des Korrosionsangriffs zeigt. Ab einer Auslagerungstemperatur von  $\geq 400$  °C konnte eine Umkehr des Trends beider Kennwerte beobachtet werden, die mit der ermittelten Änderung in den Wachstumsprozessen verbunden werden kann. Hinsichtlich der genauen Natur der sich ändernden Prozesse gilt es noch weitere Untersuchungen durchzuführen. Fest steht allerdings, dass vermehrt Chrom und bei hohen Temperaturen auch Mangan in der oberflächennahen Zone zu finden sind und das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis wieder ansteigt.

Eine Korrelation der Ergebnisse konnte für Auslagerungstemperaturen bis 400 °C nachgewiesen werden.

Eine Erhöhung des  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisses der Oberfläche durch die Anwendung einer kommerziell erhältlichen Protect®-Behandlung bzw. einer Auslagerung in einer zitronensäurehaltigen Lösung hat zu folgenden Erkenntnissen geführt:

Die Protect®-behandelten Proben wiesen eine deutliche Erhöhung des  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisses auf, womit eine signifikante Erhöhung des Durchbruchpotentials einhergeht. Die Untersuchungen, inwieweit diese Oberflächenbehandlung thermisch beständig ist, zeigen, dass bis 200 °C noch verbesserte Korrosionseigenschaften im Einsatz zu erwarten sind, diese aber ab 300 °C unwiederbringlich egalisiert werden, da sich unter der Temperatureinwirkung die chemische Zusammensetzung bzw. das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis vergleichbar mit unbehandelten Proben einstellt.

Obwohl bei den zitronensäurebehandelten Proben deutlich erhöhte  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisse nachgewiesen werden konnten, ging dies nicht mit einer signifikanten Änderung der Korrosionsbeständigkeit einher.

Der Ansatz, das  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnis der Oberfläche zu erhöhen, hat kaum einen Einfluss auf die spätere Oxidschichtbildung im Niedertemperaturbereich. Die Diffusion von Eisen im Temperaturbereich von etwa 200 °C bis 400 °C ist so dominant, dass die Wirkung des signifikant erhöhten  $\text{Cr}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Verhältnisses bei Raumtemperatur nach einer Temperaturauslagerung in diesem Bereich egalisiert wird.

## AUSBLICK

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich zwei weiterführende Ansätze:

- thermische Vorbehandlung der Proben bei  $\geq 600$  °C
- thermische Vorbehandlung der Proben bei  $\geq 600$  °C zzgl. Protect®-Behandlung

Für den ersten Ansatz wurden bereits erste Untersuchungen durchgeführt. Elektrochemisch weisen Proben, die einmalig bei 600 °C getempert wurden, gegenüber Proben, die nach einer Auslagerung bei 600 °C ein weiteres Mal bei 200 °C, 400 °C bzw. 500 °C ausgelagert wurden, keine Unterschiede auf. Daraus wird geschlossen, dass die bei 600 °C ausgebildete Schicht eine Diffusionsbarriere für Eisen darstellen könnte, sodass Eisen nicht wieder an die Oberfläche diffundieren kann. Dies muss mit entsprechenden XPS-Untersuchungen überprüft werden.

# ANHANG

In diesem Abschnitt sind einige Details bezüglich der verwendeten Messgeräte (**A.1**) zu finden. Außerdem wird unter **A.2** exemplarisch eine Schichtdickenberechnung einer ungetemperten 1.4509 Probe durchgeführt und unter **A.3** sind weitere Einzelheiten der potentiodynamischen Polarisationskurven aufgeführt.

## A.1 Details verwendeter Messgeräte

In **Tabelle A-1** sind Details der Messgeräte zu finden, mit denen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ermittelt wurden.

***Tabelle A-1: Details zu den verwendeten Messgeräten***

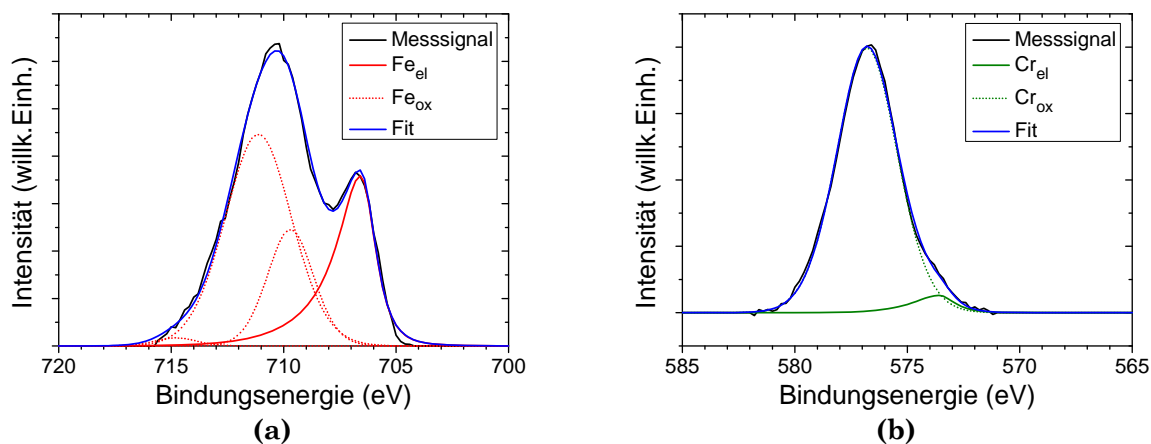
REM	
REM	DSM 982 GEMINI
Kathode	Feldemission
Laterale Auflösung	3 nm
EDX-Software	INCA Version 4.07 von Oxford
Hersteller	Zeiss
XPS-Anlage	
Winkel $\alpha$ (Röntgenröhre / Analysator)	54.7 °
Winkel $\theta$ (Probenoberfläche / Analysator)	82 °
Nicht-monochromatisierte Röntgenquelle	Al K $\alpha_{1,2}$
Anregungsenergie	1486.6 eV
Energie	300 W
Hersteller	Omicron

**Tabelle A-1** (weitergeführt)

Analysator & Software	
Analysator	EA 125
Hersteller	Omicron
Vergrößerungsmodus	High
Laterale Auflösung	< 1.5 mm
Scan-Modus	CAE
Passenergie	50 eV
Messsoftware	EIS von Omicron
Auswertesoftware	CasaXPS 2.3.15 von Casa Software Ltd
Sputterparameter	
Sputtergas	Ar
Winkel (Sputtergun / Probenoberfläche)	90 °
Beschleunigungsspannung	3 kV
Beschleunigungsstrom	3 mA
Resultierender Ionenstrom	~ 11.7 µA
Sputterzeiten variieren zwischen	1, 2.5, 5 und 10 min
Potentiostat	
Potentiostat	PGU 10V-1A bzw. PGU 100-PCR
Messhardware	PC104 Modul (RS232)
Messsoftware	EcmWin (Version 2.2.1 (Build 7))
Hersteller	Ingenieurbüro Peter Schrems (IPS)

## A.2 Exemplarische Schichtdickenberechnung

In **Abbildung A-1** sind die aufgenommenen Teilspektren des Eisens ( $\text{Fe}2p_{3/2}$ ) und des Chroms ( $\text{Cr}2p_{3/2}$ ) einer ungetemperten 1.4509 Probe im ungesputterten Oberflächenzustand aufgeführt.



**Abbildung A-1:** Aufgenommene Spektren im ungesputterten Oberflächenzustand einer ungetemperten 1.4509 Probe; (a)  $\text{Fe}2p_{3/2}$  und (b)  $\text{Cr}2p_{3/2}$  nach Abzug des Sekundärelektronen-untergrundes und die gefitteten Peaks



Die in Casa ausgewerteten Flächen werden abhängig von ihren Elementen (Fe2p<sub>3/2</sub> 10.8, Cr2p<sub>3/2</sub> 7.69 [155])<sup>12</sup> durch den R.S.F. dividiert. Die Ergebnisse werden in **Gleichung 4.2** für die Intensität eingesetzt.

$$d = \ln \left[ \left( \frac{I_{Fe_{ox}} + I_{Cr_{ox}}}{I_{Fe_{el}} + I_{Cr_{el}}} \cdot \frac{(n_{Fe_{el}} \lambda_{Fe_{el}}) a + (n_{Cr_{el}} \lambda_{Cr_{el}}) b}{(n_{Fe_{ox}} \lambda_{Fe_{ox}}) y + (n_{Cr_{ox}} \lambda_{Cr_{ox}}) z} + 1 \right) \cdot \left( \frac{\lambda_{Fe_{ox}} + \lambda_{Cr_{ox}}}{2} \right) \cdot \sin \theta \right] \quad (4.2)$$

Neben den Intensitäten (den Flächen der Peaks) gilt es weitere Werte zu ermitteln. Der Winkel  $\theta$  zwischen der Oberfläche und dem Analysator ergibt sich aus dem Versuchsaufbau. Die Faktoren, die den Anteil des jeweiligen Elements im Bulk  $a$  und  $b$  bzw. im Oxid  $y$  und  $z$  angeben, lassen sich aus der Bulkzusammensetzung bzw. der Oxidzusammensetzung ermitteln. Die Atomdichte  $n$  und die Informationstiefe  $\lambda$  können über Werte aus der Literatur entsprechend der Gleichungen in **Tabelle A-2** errechnet werden.

**Tabelle A-2: Verwendete Werte zur Ermittlung der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  und der Atomdichte  $n$**

	Oxidationszustand		$E_{kin}$	$\lambda_i = B_i \sqrt{E_{kin}}$	$\rho$	$M$	$n = \frac{\rho}{M}$
	elementar	oxidisch					
Einheit			(eV)	(nm)	$\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	$\left(\frac{g}{mol}\right)$	$\left(\frac{mol}{cm^3}\right)$
Quelle	[112]	[112]			[147]	[147]	
A	143	641					
B	0.054	0.096					
	Fe <sup>0</sup>		780.0	1.5	7.86	55.847	0.14
		Fe <sup>2+</sup>	777.1		5.18	231.54	$n \times 3 = 0.07$
		Fe <sup>3+</sup>	775.4	2.7	5.24	159.69	$n \times 2 = 0.07$
	Cr <sup>0</sup>		912.6	1.6	7.20	51.996	0.14
		Cr <sup>3+</sup>	910.0	2.9	5.21	151.99	$n \times 2 = 0.07$

Für die in **Abbildung A-1** abgebildeten Signale ergeben sich demnach

$$d = \ln \left[ \left( \frac{2191 + 3562}{887 + 173} \cdot \frac{(0.14 \cdot 1.5) 0.83 + (0.14 \cdot 1.6) 0.17}{(0.07 \cdot 2.7) 0.45 + (0.07 \cdot 2.9) 0.55} + 1 \right) \cdot \left( \frac{2.7 + 2.9}{2} \right) nm \cdot \sin 82 = 5.3 nm \right]$$

Dieses Ergebnis und die Sputterzeit, die zur Oxidschichtbeseitigung nötig ist, ermöglichen die Bestimmung der Sputterrate (**Gleichung 4.3**).

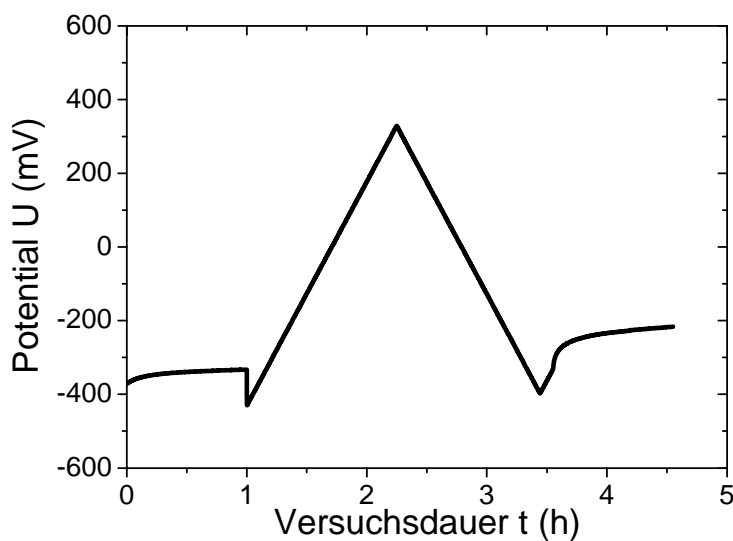
$$Sputterrate = \frac{\text{Schichtdicke } d}{\text{Sputterzeit kein Oxid messbar}} \left( \frac{nm}{min} \right) \quad (4.3)$$

$$Sputterrate = \frac{5.3 nm}{12.5 min} = 0.4 \frac{nm}{min}$$

<sup>12</sup> Der R.S.F. aller in dieser Arbeit betrachteten Elemente Ni2p<sub>3/2</sub> 13.9, Fe2p<sub>3/2</sub> 10.8, Mn2p<sub>3/2</sub> 9.17, Cr2p<sub>3/2</sub> 7.69, O1s 2.93 und C1s 1 [155]

### A.3 Details zu den I-U-Kurven

Die potentiodynamischen Messungen wurden mit einer Meinsberger Korrosionsmesszelle mit einer Platinelektrode  $4\text{ cm}^2$  (Gegenelektrode) und einer Ag/AgCl-Elektrode (Referenzelektrode) durchgeführt. Der Elektrolyt wurde mit Umgebungsluft begast und mittels eines Magnetrührers mit 200 rpm durchmischt. Die Polarisation begann 100 mV unterhalb des gemessenen Ruhepotentials  $U_0$ . Polarisiert wurde mit einer Geschwindigkeit von  $0.17\text{ mV/s}$ . Die Potentialumkehr erfolgt durch das Erreichen der Grenzstromdichte von  $1\text{ mA/cm}^2$ . Die Polarisation endete für 1.4509 und 1.4301 bei -400 mV und 1.4512 bei -500 mV. Danach wurde wieder das Ruhepotential  $U_0'$  aufgezeichnet. In **Abbildung A-2** ist eine Polarisationsaufzeichnung einer ungetemperten, geschliffenen 1.4509 Probe zu sehen.



*Abbildung A-2: Potentialaufzeichnung über die Dauer eines Polarisationsversuchs einer ungetemperten 1.4509 Probe {geschliffen}*

# LITERATURVERZEICHNIS

- 1 *NIROSTA® und THERMAX® – Nichtrostende Stähle für Abgassysteme im Automobil*, Firmenschrift der ThyssenKrupp Nirosta GmbH, Ausgabe 3 (Stand 12/2007)
- 2 J.Keir, *Experiments and Observations on the Dissolution of Metals in Acids, and their Precipitation; with an Account of a new compound acid Menstruum, useful in some technical Operations of parting Metals*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Volume 80, 359-384 (1790)
- 3 F.P.Fehlner, *Low-Temperature Oxidation*, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, (1986)
- 4 C.F.Schönbein, *Ueber das Verhalten des Zinns und des Eisens gegen die Salpetersäure*, Annalen der Physik, Volume 113, Issue 2, 390-399 (1836)
- 5 C.F.Schönbein, *Ueber das Verhalten des Zinns und des Eisens gegen die Salpetersäure*, Annalen der Pharmacie, Volume 21, Issue 2, 173-178 (1837)
- 6 M.Faraday, *Experimental Researches in Electricity – Volume 1*, Printed and Publishers to the University of London, London (1844)
- 7 P.Bethier, *Sur les Alliages du chrome avec le fer et avec l'acier*, Annales de Chimie et de Physique, Volume 17, 55-64 (1821)
- 8 J.Berzelius, *Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften*, Verlag Laupp, Thüringen, Deutschland, 89-90 (1822)
- 9 P.Monnartz, *Beitrag zum Studium der Eisenchromlegierungen unter besonderer Berücksichtigung der Säurebeständigkeit*, Dissertation, Aachen, Deutschland (1911)
- 10 N.Cabrera, N.F.Mott, *Theory of the Oxidation of Metals*, Reports on Progress in Physics, Volume 12, Issue 1, 163-184 (1949)
- 11 K.Schwabe, *Über die Ursache der anodischen Passivität der Metalle*, Electrochimica Acta, Volume 3, Issue 3, 186-194 (1960)
- 12 K.Schwabe, *Über die Passivität der Metalle*, Angewandte Chemie, Volume 78, Issue 4, 253-266 (1966)
- 13 K.Videm, *The Electrochemistry of Uniform Corrosion and Pitting of Aluminium*, Kjeller Report 149, Institutt for Atomenergi, Norwegen (1974)
- 14 T.Shibata, T.Takeyama, *Pitting Corrosion as a Stochastic Process*, Nature, Volume 260, Issue 5549, 315-316 (1976)

- 15 G.Okamoto, K.Tachibana, S.Nishiyama, T.Sugita, *The Analysis of Passive Current Noise of Stainless Steels under Potentiostatic Conditions with and without Chloride Ions*, Proceeding of the Japan-USA Symposium: Passivity and its breakdown of iron and iron-base alloys, R.W.Staehle, H.Okuda, 106-109 (1975)
- 16 T.Shibata, T.Takeyama, *Death and Birth Stochastic Processes in Pitting Corrosion of 17 Cr ferritic stainless steel*, Proceeding of the 8<sup>th</sup> International Congress on Metallic Corrosion (ICMC), Mainz, Germany, 7<sup>th</sup> Congress of the European Federation of Corrosion, 146-151 (1981)
- 17 I.Olefjord, *The Passive State of Stainless Steels*, Materials Science and Engineering, Volume 42, 161-171 (1980)
- 18 H.-H.Strehblow, *Mechanisms of Pitting Corrosion*, from Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 2nd Edition, edited by P.Marcus, Marcel Dekker, Inc., Basel, Schweiz, Chapter 8 (2002)
- 19 P.Marcus, V.Maurice, *Passivity of Metals and Alloys, from Corrosion and Environmental Degradation*, Volume 1, edited by M.Schütze, Wiley-VchVerlag, Weinheim, Deutschland, Chapter 3 (2000)
- 20 C.Calinski, H.-H.Strehblow, *ISS Depth Profiles of the Passive Layer on Fe/Cr Alloys*, Journal of the Electrochemical Society, Volume 136, Issue 5, 1328-1331 (1989)
- 21 R.Kirchheim, B.Heine, H.Fischmeister, S.Hofmann, H.Knote, U.Stolz, *The Passivity of Iron-Chromium Alloys*, Corrosion Science, Volume 29, Issue 7, 899-917 (1989)
- 22 W.P.Yang, D.Costa, P.Marcus, *Resistance to Pitting and Chemical Composition of Passive Films of a Fe-17%Cr Alloy in Chloride-Containing Acid Solution*, Journal of the Electrochemical Society, Volume 141, Issue 10, 2669-2676 (1994)
- 23 J.E.Castle, J.H.Qiu, *A Co-ordinated Study of the Passivation of Alloy Steels by Plasma Source Mass Spectrometry and X-Ray Photoelectron Spectroscopy – I. Characterization of the Passive Film*, Corrosion Science, Volume 29, Issue 5, 591-603 (1989)
- 24 I.Olefjord, B.Brox, *Quantitative ESCA Analysis of the Passive State of an Fe-Cr Alloy and an Fe-Cr-Mo Alloy*, from Passivity of Metals and Semiconductors, edited by M. Froment, Elsevier science publishers, Amsterdam, Niederlande, 561-570 (1983)
- 25 V.Maurice, W.P.Yang, P.Marcus, *XPS and STM Study of Passive Films Formed on Fe-22Cr(110) Single-Crystal Surfaces*, Journal of the Electrochemical Society, Volume 143, Issue 4, 1182-1200 (1996)
- 26 C.Hubschmid, H.J.Mathieu, D.Landolt, *Comparative Analysis by AES and XPS of Passive Films on Fe-25Cr-X Model Alloys formed in Chloride and Sulfate Solution*, Proceeding of the 12<sup>th</sup> International Corrosion Congress: Corrosion Control for Low-Cost Reliability Conference, NACE International, Houston, Texas, USA, ISBN: 1-877914-65-7, 3913-3919 (1993)
- 27 S.Mischler, H.J.Mathieu, D.Landolt, *Investigation of a Passive Film on an Iron-Chromium Alloy by AES and XPS*, Surface and Interfaces Analysis, Volume 11, Issue 4, 182-188 (1988)
- 28 D.F.Mitchell, M.J.Graham, *Comparison of Auger and SIMS Analysis of a Thin Passive Oxide Film on Iron-25% Chromium*, Surface and Interface Analysis, Volume 10, Issue 5, 259-261 (1987)
- 29 *NIROSTA® Werkstoffblätter – Warmbreitband, Kaltbreitband, Kaltbreitband-Erzeugnisse*, Firmenschrift der ThyssenKrupp Nirosta GmbH, Ausgabe 3 (Stand 03/2006)
- 30 H.Fischmeister, U.Roll, *Passivschichten auf rostfreien Stählen: Eine Übersicht über oberflächenanalytische Ergebnisse*, Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, Volume 319, Issue 6/7, 639-645 (1984)
- 31 I.Olefjord, B.Brox, U.Jelvestam, *Surface Composition of Stainless Steels during Anodic Dissolution and Passivation studied by ESCA*, Journal of the Electrochemical Society, Volume 132, Issue 12, 2854-2861 (1985)

- 
- 32 A.Rossi, B.Elsener, *XPS Study of Passive Films on Stainless Steels in Neutral Solutions*, Proceeding of the 12<sup>th</sup> International Corrosion Congress: Corrosion Control for Low-Cost Reliability Conference, NACE International, Houston, Texas, USA, ISBN: 1-877914-65-7, 2120-2129 (1993)
- 33 S.Mischler, A.Vogel, H.J.Mathieu, D.Landolt, *The Chemical Composition of the Passive Film on Fe-24Cr and Fe-24Cr-11Mo studied by AES, XPS and SIMS*, Corrosion Science, Volume 32, Issue 9, 925-944 (1991)
- 34 I.Olefjord, H.Fischmeister, *ESCA Studies of the Composition Profile of Low Temperature Oxide Formed in Chromium Steels – II. Corrosion in Oxygenated Water*, Corrosion Science, Volume 15, Issue 6-12, 697-707 (1975)
- 35 P.Marcus, J.M.Grimal, *The Anodic Dissolution and Passivation of Ni-Cr-Fe Alloys studied by ESCA*, Corrosion Science, Volume 33, Issue 5, 805-814 (1992)
- 36 G.Okamoto, *Passive Film of 18-8 Stainless Steel*, Structure and its Function, Corrosion Science, Volume 13, Issue 6, 471-489 (1973)
- 37 H.Knote, S.Hofmann, H.Fischmeister, *AES- und XPS-Untersuchungen zum Einfluß von Chrom, Nickel und Molybdän auf das Korrosionsverhalten von rostfreien Stählen in Säuren*, Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, Volume 329, Issue 2/3, 292-297 (1987)
- 38 C.L.McBee, J.Kruger, *Nature of Passive Films on Iron-Chromium Alloys*, Electrochimica Acta, Volume 17, Issue 8, 1337-1341 (1972)
- 39 A.G.Revesz, J.Kruger, *The Role of Noncrystalline Films in Passivation and Breakdown of Passivation*, Proceeding of the 4<sup>th</sup> International Symposium on Passivity: Passivity of Metals, edited by R.P.Frankenthal and J.Kruger, Electrochemical Society, Princeton, USA, 137-155 (1978)
- 40 C.R.Clayton, Y.C.Lu, *A Bipolar Model of the Passivity of Stainless Steel: The Role of Mo Addition*, Journal of the Electrochemical Society, Volume 133, Issue 12, 2465-2473 (1986)
- 41 M.Sakashita, N.Sato, *Bipolar fixed charge-induced passivity*, Proceeding of the 4<sup>th</sup> International Symposium on Passivity: Passivity of Metals, edited by R.P.Frankenthal and J.Kruger, Electrochemical Society, Princeton, USA, 479-484 (1978)
- 42 K.Wandelt, *Photoemission Studies of Adsorbed Oxygen and Oxide Layers*, Surface Science Reports, Volume 2, Issue 1, 1-121 (1982)
- 43 V.Maurice, W.P.Yang, P.Marcus, *XPS and STM Investigation of the Passive Film formed on Cr(110) Single-Crystal Surfaces*, Journal of the Electrochemical Society, Volume 141, Issue 11, 3016-3027 (1994)
- 44 V.Maurice, W.P.Yang, P.Marcus, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films formed on (100) Fe-18Cr-13Ni Single-Crystal Surface*, Journal of the Electrochemical Society, Volume 145, Issue 3, 909-920 (1998)
- 45 H.Dröschel, P.Volk, *Passivieren von nichtrostenden, technischen Stählen*, Konferenzband der 3-Länder-Korrosionstagung 2009: Nichtrostender Stähle – Reinigen, Beizen, Passivieren Korrosionsschutz optimieren!, DECHEMA, Frankfurt am Main, Deutschland, ISBN 978-3-935406-38-3, 103-112 (2009)
- 46 M.Vayer, I.Reynaud, R.Erre, *XPS Characterizations of Passive Films formed on Martensitic Stainless Steel: Qualitative and Quantitative Investigations*, Journal of Materials Science, Volume 35, Issue 10, 2581-2587 (2000)
- 47 P.Keller, H.-H.Strehblow, *XPS Investigations of Electrochemically formed Passive Layers on Fe/Cr-Alloys in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, Corrosion Science, Volume 46, Issue 8, 1939-1952 (2004)
- 48 R.Natarajan, N.Palaniswamy, M.Natesan, V.S.Muralidharan, *XPS Analysis of Passive Film on Stainless Steel*, The Open Corrosion Journal, Volume 2, 114-124 (2009)
-

- 49 H.-W.Hoppe, S.Haupt, H.-H.Strehblow, *Combined Surface Analytical and Electrochemical Study of the Formation of Passive Layers on Fe/Cr Alloys in 1 M NaOH*, Surface and Interface Analysis, Volume 21, Issue 8, 514-525 (1994)
- 50 B.Elsener, A.Rossi, *Effect of pH on Electrochemical Behaviour and Passive Film Composition of Stainless Steels*, Materials Science Forum, Volume 192-194, 225-236 (1995)
- 51 M.Schütze, *Fundamentals of High Temperature Corrosion, from Corrosion and Environmental Degradation*, Volume 1, edited by M.Schütze, Wiley-Vch Verlag, Weinheim, Deutschland, Chapter 2 (2000)
- 52 B.Domenichini, K.Amilain-Basset, S.Bourgeois, *Dynamic segregation during ferrite oxidation revealed by XPS*, Surface and Interface Analysis, Volume 34, Issue 1, 527-530 (2002)
- 53 P.Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science Publishers LTD, Essex, England, Chapter 7 (1988)
- 54 A.Atkinson, *Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature*, Reviews of Modern Physics, Volume 57, Issue 2, 437-470 (1985)
- 55 S.R.J.Saunders, M.Monteiro, F.Rizzo, *The Oxidation Behaviour of Metals and Alloys at high Temperatures in Atmospheres containing Water Vapour: A Review*, Progress in Materials Science, Volume 53, Issue 5, 775-837 (2008)
- 56 G.Hultquist, C.Leygraf, *Highly Protective Films on Stainless Steels*, Materials Science and Engineering, Volume 42, 199-206 (1980)
- 57 A.Freiburg, W.Jäger, J.Flügge, *Investigation of Oxide Films on Ferritic Stainless Steel*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, Volume 341, Issue 5/6, 427-431 (1991)
- 58 G.Pajonk, *Anlaufschichten – ein altbekanntes Phänomen neu betrachtet*, Konferenzband der 3-Länder-Korrosionstagung 2009: Nichtrostender Stähle – Reinigen, Beizen, Passivieren Korrosionsschutz optimieren!, DECHEMA, Frankfurt am Main, Deutschland, ISBN 978-3-935406-38-3, 86-102 (2009)
- 59 A.Rahmel, W.Schwenk, *Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Deutschland (1977)
- 60 *Praxis-Service – Erfolgreiche Edelstahlverarbeitung*, Firmenschrift der Böhlerstahl Vertriebsgesellschaft mbH, [www.rubig.com/upload/content/haertetechnik/lexikon/Praxiservice.pdf](http://www.rubig.com/upload/content/haertetechnik/lexikon/Praxiservice.pdf) (Zugriff: 11.10.2011)
- 61 DIN 50 900 Teil 1, DIN-Taschenbuch 219, *Korrosion und Korrosionsschutz 1. Auflage*, DIN Deutsches Institut für Normen e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin, Köln, Deutschland, 48-51 (1987)
- 62 E.Kunze, *Korrosion und Korrosionsschutz*, Wiley-Vch Verlag, Weinheim, Deutschland (2001)
- 63 K.-H.Tostmann, *Bedeutung und Definition der Korrosion, Korrosion – Untersuchung und Vermeidung*, herausgegeben von K.-H.Tostmann, Wiley-Vch Verlag, Weinheim, Deutschland, Kapitel 1 (2001)
- 64 D.A.Jones, *Principles and Prevention of Corrosion 2nd Edition*, Prentice Hall, Inc., London, England (1996)
- 65 W.Sand, *Microbial Corrosion*, from Corrosion and Environmental Degradation Volume 1, edited by M.Schütze, Wiley-Vch Verlag, Weinheim, Deutschland, Chapter 4 (2000)
- 66 K.J.Vetter, H.-H.Strehblow, *Lochfraßpotentiale und Lochfraßinhibitions-potentiale an reinem Eisen*, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Volume 74, Issue 5, 449-455 (1970)
- 67 *G 46 - 76*, Annual Books of ASTM Standards, Section 3, Volume 3.02, Philadelphia, USA, 197-203 (1988)

- 
- 68 H.Gräfen, D.Kuron, *Lochkorrosion an Nichtrostenden Stählen*, Materials and Corrosion, Volume 47, Issue 1, 16-26 (1996)
- 69 A.Heyn, *Rauschanalyse des Frühstadiums der Lochkorrosion*, Dissertation, Universität Magdeburg, 2004, Shaker Verlag, ISBN 3-8322-3676-7, Aachen, Deutschland (2005)
- 70 H.-H.Strehblow, *Nucleation and Repassivation of Corrosion Pits for Pitting on Iron and Nickel*, Werkstoffe und Korrosion, Volume 27, Issue 11, 792-799 (1976)
- 71 T.P.Hoar, D.C.Mears, G.P.Rothwell, *The Relationship between Anodic Passivity, Brightening and Pitting*, Corrosion Science, Volume 5, Issue 4, 279-289 (1965)
- 72 K.G.Weil, D.Menzel, *Die Einwirkung von Halogenionen auf passives Eisen*, Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Volume 63, Issue 6, 669-673 (1959)
- 73 K.J.Vetter, H.-H.Strehblow, *Entstehung und Gestalt von Korrosionslöchern bei Lochfraß an Eisen und theoretische Folgerungen zur Lochfraßkorrosion*, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Volume 74, Issue 10, 1024-1035 (1970)
- 74 N.Sato, *A Theory for Breakdown of Anodic Oxide Films on Metals*, Electrochimica Acta, Volume 16, Issue 10, 1683-1692 (1971)
- 75 Y.J.Kolotyrkin, *Effects of Anions on the Dissolution Kinetics of Metals*, Journal of the Electrochemical Society, Volume 108, Issue 3, 209-216 (1961)
- 76 T.P.Hoar, W.R.Jacob, *Breakdown of Passivity of Stainless Steel by Halide Ions*, Nature, Volume 216, Issue 5122, 1299-1301 (1967)
- 77 T.P.Hoar, *The Production and Breakdown of the Passivity of Metals*, Corrosion Science, Volume 7, Issue 6, 341-355 (1967)
- 78 H.Worch, D.Rahner, W.Forker, W.Schatt, *Modellbetrachtungen zum Startvorgang der Lochfraßkorrosion*, Zeitschrift für Metallkunde, Volume 73, Issue 5, 290-293 (1982)
- 79 A.Schneider, S.Hofmann, R.Kirchheim, *Augerspektroskopische Untersuchungen zur Lochkorrosion von Fe-Cr-, Fe-Mo- und Fe-Cr-Mo-Legierungen*, Werkstoffe und Korrosion, Volume 42, Issue 4, 169-178 (1991)
- 80 A.T.Fromhold Jr., S.J.Noh, *The Transport of Ions and Electrons through microscopically inhomogeneous Passive Films: Breakdown implications*, Corrosion Science, Volume 29, Issue 2/3, 237-255 (1989)
- 81 K.E.Heusler, *The Influence of Electrolyte Composition on the Formation and Dissolution of Passivating Films*, Corrosion Science, Volume 29, Issues 2/3, 131-147 (1989)
- 82 H.Kaesche, *Die Korrosion der Metalle 3. Auflage*, Springer-Verlag, Berlin, Deutschland (1990)
- 83 V.V.Gerasimov, V.A.Shyvalov, S.A.Andreyeva, *Adsorption of Chloride Ions on Austenitic Stainless Steels*, Übersetzung von Zashchita Metallov, Volume 8, Issue 4, 450-452 (1972)
- 84 H.Böhni, L.Stockert, *Die Bedeutung der metastabilen Lochkorrosion bei hochlegierten Stählen*, Werkstoffe und Korrosion, Volume 40, Issue 2, 63-70 (1989)
- 85 L.Stockert, *Metastabile Lochfrasskorrosion*, Dissertation, Zürich, Schweiz (1988)
- 86 G.T.Burstein, P.C.Pistorius, S.P.Mattin, *The Nucleation and Growth of Corrosion Pits on Stainless Steel*, Corrosion Science, Volume 35, Issue 1-4, 57-62 (1993)
- 87 G.T.Burstein, C.Liu, R.M.Souto, S.P.Vines, *Origins of Pitting Corrosion*, Corrosion Engineering, Science and Technology, Volume 39, Issue 1, 25-30 (2004)
- 88 H.Böhni, T.Suter, F.Assi, *Micro-electrochemical Techniques for Studies of Localized Processes on Metal Surfaces in the Nanometer Range*, Surface and Coating Technology, Volume 130, Issue 1, 80-86 (2000)
-

- 89 E.-M.Horn, D.Kuron, H.Gräfen, *Lochkorrosion an passiven Legierungssystemen der Elemente Eisen, Chrom und Nickel*, Zeitschrift für Werkstofftechnik, Volume 8, Issue 2, 37-55 (1977)
- 90 M.Kaneko, H.S.Isaacs, *Effects of Molybdenum on the Pitting of Ferritic- and Austenitic-Stainless Steels in Bromide and Chloride Solutions*, Corrosion Science, Volume 44, Issue 8, 1825-1834 (2002)
- 91 H.Weltens, P.Garcia, H.-D.Walther, *Innen- und Außenkorrosion von Abgasanlagen für PKW – Prüfverfahren, Labor- und Feldergebnisse*, Materials and Corrosion, Volume 50, Issue 1, 31-42 (1999)
- 92 Y.Inoue, M.Kikuchi, *Present and Future Trends of Stainless Steel for Automotive Exhaust System*, Nippon Steel Technical Report, No. 88, 62-69 (2003)
- 93 U.Tröger, H.Wieser, G.Mori, M.Yasir, M.Schattenkirchner, M.Hogl, *Lifetime Prediction of Automotive Exhaust Systems by Using a New Testing Method: Corrosion Rig*, Presentation at EUROCORR 2011, The European Corrosion Congress in Stockholm, Schweden (2011)
- 94 C.Wegst, M.Wegst, *Stahlschlüssel 22. Auflage*, Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, Marbach, Deutschland (2010)
- 95 H.Demiroren, *Corrosion Behavior of Ferritic Stainless Steel Alloyed with Different Amounts of Niobium in Hydrochloric Acid Solution*, Journal of Applied Electrochemistry, Volume 39, Issue 6, 761-767 (2009)
- 96 *Böhler Edelstahl – Handbuch*, Firmenschrift der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG (2000)
- 97 *DIN EN 10088-2, Nichtrostende Stähle – Teil 2: Technische Lieferbedingungen für Blech und Band aus korrosionsbeständigen Stählen für allgemeine Verwendung*, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Deutschland, Tabelle 6, Seite 19 (2005)
- 98 R.Ericsson, L.Schon, B.Wallen, *Proceeding of the 8<sup>th</sup> Scandinavian Corrosion Congress in Helsinki*, Finnland, 312 (1978)
- 99 G.E.Coates, *Effect of some Surface Treatments on Corrosion of Stainless Steel – A Review*, Materials Performance, Volume 29, Issue 8, 61-65 (1990)
- 100 K.Sasaki, G.T.Burstein, *The Generation of Surface Roughness during Slurry Erosion-Corrosion and its Effect on the Pitting Potential*, Corrosion Science, Volume 38, Issue 12, 2111-2120 (1996)
- 101 T.Hong, M.Nagumo, *Effect of Surface Roughness on Early Stages of Pitting Corrosion of Type 301 Stainless Steel*, Corrosion Science, Volume 39, Issue 9, 1665-1672 (1997)
- 102 A.Burkert, K.Schilling, A.Heyn, *Einfluss der Schleifbehandlung auf das Korrosionsverhalten von Chrom-Nickel-Stählen*, Materials and Corrosion, Volume 55, Issue 10, 787-793 (2004)
- 103 H.Hertz, *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*, Annalen der Physik, Volume 267, Issue 8, 983-1000 (1887)
- 104 A.Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Annalen der Physik, Volume 322, Issue 6, 132-148 (1905)
- 105 J.F.Watts, J.Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley & Sons, Chichester, England (2003)
- 106 L.Meitner, *Über die  $\beta$ -Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der  $\gamma$ -Strahlung*, Zeitschrift für Physik, Volume 11, Issue 1, 35-54 (1922)
- 107 P.Auger, *Sur les rayons  $\beta$  secondaires produits dans un gaz par des rayons X*, Comptes Rendus, Volume 177, 169-171 (1923)
- 108 D.A.Shirley, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Physical Review B, Volume 5, Issue 12, 4709-4714 (1972)
- 109 S.Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, Deutschland, Chapter 4 (1995)



- 
- 110 W.Weiss und W.Ranke, *Surface Chemistry and Catalysis on well-defined epitaxial Iron-Oxide Layers*, Progress in Surface Science, Volume 70, Issue 1-3, 1-151 (2002)
- 111 D.Briggs, J.C.Rivière, *Spectral Interpretation, from Practical Surface Analysis Second Edition Volume 1 – Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, edited by D.Briggs, M.P.Seah, John Wiley & Sons, Chichester, England, Chapter 3 (1990)
- 112 M.P.Seah, W.A.Dench, *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*, Surface and Interface Analysis, Volume 1, Issue 1, 2-11 (1979)
- 113 I.Olefjord, *ESCA Studies on Films formed on Stainless Steels during Oxidation and during Electropolishing*, Scandinavian Journal of Metallurgy, Volume 3, Issue 3, 129-136 (1974)
- 114 S.Hofmann, J.Erlewein, A.Zalar, *Depth Resolution and Surface Roughness Effects in Sputter Profiling of NiCr Multilayer Sandwich Samples using Auger Electron Spectroscopy*, Thin Solid Films, Volume 43, Issue 3, 275-283 (1977)
- 115 M.P.Seah, *Pure Element Sputtering Yields using 500-1000 eV Argon Ions*, Thin Solid Films, Volume 81, Issue 3, 279-287 (1981)
- 116 D.Briggs, M.P.Seah, *Practical Surface Analysis, Second Edition, Volume 1 – Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, England (1990)
- 117 C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder, G.E.Muilenberg (Editor), *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, USA (1979)
- 118 G 61 – 86, Annual Books of ASTM Standards, Section 3, Volume 03.02, Philadelphia, USA, 236-240 (2006)
- 119 D.Kuron, H.Gräfen, *Lochkorrosion an passiven Legierungssystemen der Elemente Eisen, Chrom und Nickel Teil 2: Prüfverfahren zur Ermittlung der Lochkorrosionsbeständigkeit – Chemische Prüfung – elektrochemische Untersuchung*, Zeitschrift für Werkstofftechnik, Volume 8, Issue 6, 182-191 (1977)
- 120 F.W.Küster, A.Thiel, *Rechentafeln für die chemische Analyse – Basiswissen für die analytische Chemie*, 107. Auflage, herausgegeben von A.Ruland und U.Ruland, Walter de Gruyter & Co. KG, Berlin, Deutschland, Kapitel 4 (2011)
- 121 VDA-Prüfblatt 230-214, *Beständigkeit metallischer Werkstoffe gegen Kondensat-Korrosion in abgasführenden Bauteilen*, Verband der Automobilindustrie e.V. (2009)
- 122 F.Mansfeld, *Effect of Uncompensated IR Drop on Polarization Resistance Measurements*, Corrosion, Volume 32, Issue 4, 143-146 (1976)
- 123 E.A.Lizlovs, A.P.Bond, *Anodic Polarization Behavior of High-Purity 13 und 18% Chromium Stainless Steels*, Journal of the Electrochemical Society, Volume 122, Issue 6, 719-722 (1975)
- 124 R.L.Leroy, *Range of Validity of the Linear Polarization Method for Measurement of Corrosion Rates*, Corrosion, Volume 29, Issue 7, 272-276 (1973)
- 125 S.L.Flegler, J.W.Heckman Jr., K.L.Klomprens, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen – Methoden – Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Deutschland (1995)
- 126 B.Kämmerer, S.Horn, F.Haider, G.Mori, J.Haberl, H.Wieser, *Quantifying Pitting Corrosion in an Automotive Exhaust Application*, Proceeding of EUROCORR 2008, The European Corrosion Congress in Edinburgh, Schottland, Paper No. 1308 (2008)
- 127 B.Kämmerer, S.Horn, F.Haider, H.Wieser, *Pitting and Surface Characterisation of Passivated X2CrTiNb18 Stainless Steel*, Proceeding of EUROCORR 2011, The European Corrosion Congress in Stockholm, Schweden, Paper No. 4695 (2011)
- 128 A.Rossi, B.Elsener, *Ageing of Passive Films on Stainless Steels in Sulfate Solutions – XPS Analysis*, Materials Science Forum, Volume 185-188, 337-346 (1995)
-

- 129 S.Jin, A.Atrems, *ESCA-Studies of the Structure and Composition of the Passive Film Formed on Stainless Steels by Various Immersion Times in 0.1 M NaCl Solution*, Applied Physics A Solids and Surfaces, Volume 42, Issue 2, 149-165 (1987)
- 130 A.Rossi, B.Elsener, G.Hähner, M.Textor, N.D.Spencer, *XPS, AES and ToF-SIMS Investigation of Surface Films and the Role of Inclusions on Pitting Corrosion in Austenitic Stainless Steels*, Surface and Interface Analysis, Volume 29, Issue 7, 460-467 (2000)
- 131 B.Garke, M.Ehrt, C.Edelmann, *Charakterisierung der Oberflächenmodifikation von Edelstahlproben nach Elektronen- und Ionenbombardement mittels REM, AES und XPS*, Vakuum in Forschung und Praxis, Volume 6, Issue 4, 295-299 (1994)
- 132 N.S.McIntyre, D.G.Zetaruk, *X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Iron Oxides*, Analytical Chemistry, Volume 49, Issue 11, 1521-1529 (1977)
- 133 M.Olla, G.Navarra, B.Elsener, A.Rossi, *Nondestructive in-depth Composition Profile of Oxy-Hydroxide Nanolayers on Iron Surfaces from ARXPS Measurement*, Surface and Interface Analysis, Volume 38, Issue 5, 964-974 (2006)
- 134 P.Mills, J.L.Sullivan, *A Study of the Core Level Electrons in Iron and its three Oxides by means of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 16, Issue 5, 723-732 (1983)
- 135 A.Fujimori, M.Sekita, H.Wada, *Photoemission and Auger-Electron Spectroscopic Study of the Chevrel-Phase Compound  $Fe_xMo_6S_8$* , Physical Review B, Volume 33, Issue 10, 6652-6661 (1986)
- 136 W.Höpfner, W.J.Plieth, *Charakterisierung der Repassiv- und Passivschicht auf Eisen durch XPS, AES und Reflexionsspektroskopie*, Werkstoffe und Korrosion, Volume 36, Issue 9, 373-434 (1985)
- 137 C.R.Brundle, T.J.Chuang, K.Wandelt, *Core and Valence Photoemission Studies of Iron Oxide Surfaces and the Oxidation of Iron*, Surface Science, Volume 68, 459-468 (1977)
- 138 T.Yamashita, P.Hayes, *Analysis of XPS Spectra of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  Ions in Oxide Materials*, Applied Surface Science, Volume 254, Issue 8, 2441-2449 (2008)
- 139 K.J.Kim, D.W.Moon, S.K.Lee, K.-H.Jung, *Formation of a Highly Oriented FeO Thin Film by Phase Transition of  $Fe_3O_4$  and Fe Nanocrystallines*, Thin Solid Films, Volume 360, Issue 1-2, 118-121 (1999)
- 140 D.F.Mitchell, G.I.Sproule, M.J.Graham, *Quantitative Analysis of Iron Oxides using Auger Electron Spectroscopy combined with Ion Sputtering*, Journal of Vacuum Science and Technology, Volume 18, Issue 3, 690-694 (1981)
- 141 W.Lü, D.Yang, Y.Sun, Y.Guo, S.Xie, H.Li, *Preparation and Structural Characterization of Nanostructured Iron Oxide thin Films*, Applied Surface Science, Volume 147, Issues 1-4, 39-43 (1999)
- 142 R.Nowak, P.Hess, H.Oetzmänn, C.Schmidt, *XPS Characterization of Chromium Films deposited from  $Cr(CO)_6$  AT 248 nm*, Applied Surface Science, Volume 43, Issues 1-4, 11-16 (1989)
- 143 J.Bartella, H.Hoffmann, K.-H.Müller, G.Reiss, *Moderne Verfahren der Oberflächen- und Dünnschichtanalyse, aus Vakuumbeschichtung, Band 3: Anlagenautomatisierung, Mess- und Analysentechnik*, herausgegeben von G.Kienel, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, Deutschland, Kapitel 4 (1994)
- 144 N.S.McIntyre, T.C.Chan, *Use of Auger Electron and Photoelectron Spectroscopies in Corrosion Science, from Practical Surface Analysis Second Edition, Volume 1 – Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, edited by D.Briggs and M.P.Seah, John Wiley & Sons, Chichester, England, Chapter 10 (1990)
- 145 M.E.Wieser, T.B.Coplen, *Atomic Weights of the Elements 2009 (IUPAC Technical Report)*, Pure and Applied Chemistry, Volume 83, Issue 2, 359-396 (2011)

- 146 M.P.Seah, *Quantitative Auger Electron Spectroscopy and Electron Range*, Surface Science, Volume 32, Issue 3, 703-728 (1972)
- 147 R.C.Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc., Cleveland, USA (1975)
- 148 A.Drexler, *Charakterisierung von elektrochemisch präparierten Deckschichten auf Vanadium, Eisen-Vanadium- und Eisen-Chrom-Vanadium-Legierungen mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)*, Dissertation, Düsseldorf, Deutschland (2006)
- 149 N.E.Hakiki, M.F.Montemor, M.G.S.Ferreira, M. da Cunha Belo, *Semiconducting Properties of thermally grown Oxide Films on AISI 304 Stainless Steel*, Corrosion Science, Volume 42, Issue 4, 687-702 (2000)
- 150 S. Pießlinger-Schweiger, *Neue Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Edelstahl*, Konferenzband der 3-Länder-Korrosionstagung 2009: Nichtrostender Stähle – Reinigen, Beizen, Passivieren Korrosionsschutz optimieren!, DECHEMA, Frankfurt am Main, Deutschland, ISBN 978-3-935406-38-3, 113-120 (2009)
- 151 EN ISO 8044, *Korrosion von Metallen und Legierungen – Grundbegriffe und Definitionen*, Absatz 6.3.13 (1999), DIN-Taschenbuch 219: Korrosion und Korrosionsschutz – Beurteilung, Prüfung, Schutzmaßnahmen 4. Auflage, DIN Deutsches Institut für Normen e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin, Deutschland (2009)
- 152 K.E.Heusler, *Growth and Dissolution of Passivating Films*, Corrosion Science, Volume 31, 597-606 (1990)
- 153 H.J.Grabke, *Surface and Interface Segregation in the Oxidation of Metals*, Surface and Interface Analysis, Volume 30, Issue 1, 112-119 (2000)
- 154 E.Wild, *Untersuchungen zur Lochkorrosion an dem ferritischen Edelstahl X2CrTiNb18*, Masterarbeit, Augsburg, Deutschland (voraussichtlich 2012)
- 155 Element Library, *Auswerte-Software*, CasaXPS 2.3.15



# CURRICULUM VITAE

## PERSÖNLICHE DATEN

geboren am 09.07.1981 in Hamburg

## BERUFSTÄTIGKEIT

07/2002 – 09/2002	Sachbearbeiterin Verkaufsinendienst, VG Nicolaus GmbH, Kempten
07/2004 – 08/2004	Werksstudentin, DaimlerChrysler AG, Forschungszentrum, Ulm
10/2005 – 01/2006	Wissenschaftliche Hilfskraft, Fachhochschule Kempten
01/2007 – 10/2008	Technische Angestellte, Anwenderzentrum Material- und Umweltforschung, Universität Augsburg

## AUSBILDUNG

08/1991 – 06/2000	Allgemeine Hochschulreife, Dietrich-Bonhoeffer-Gymnasium, Quickborn
09/2000 – 07/2002	Ausbildung zur Industriekauffrau, VG Nicolaus, Kempten
10/2002 – 09/2006	<p>Wirtschaftsingenieurwesen, Studienzweig Maschinenbau, Studienschwerpunkt Vertrieb und Produktmanagement, Fachhochschule Kempten</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• 3. Semester, 1. Praktikum: DaimlerChrysler AG, Forschungszentrum, Ulm</li><li>• 5. Semester: Auslandssemester in Schweden</li><li>• 6. Semester, 2. Praktikum: Bertrandt Ingenieurbüro GmbH, Trollhättan (Schweden)</li><li>• 8. Semester, Diplomarbeit: „Untersuchung zur Optimierung einer Wertschöpfungskette“, ZF Friedrichshafen AG</li></ul>
seit 11/2008	Promotion, Universität Augsburg